

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

ÉTUDE DU PROCESSUS DE COAGULATION-FLOCCULATION
DU SYSTÈME MONTMORILLONITE-CHITOSANE DANS
L'ÉLIMINATION DE MÉTAUX DE TRANSITION

MÉMOIRE
PRÉSENTÉ
COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN CHIMIE

PAR
ELIAS ASSAAD

MAI 2006

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de ce mémoire se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.01-2006). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement n°8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [il] possède un exemplaire.»

À mes très chers parents

REMERCIEMENTS

Je veux tout d'abord remercier mon directeur de recherche Monsieur Abdelkrim Azzouz, professeur associé au département de chimie-biochimie de l'UQÀM pour son encadrement, son support moral et scientifique, et ses conseils qu'il m'a prodigués et qui ont rendu ce travail possible. Je remercie aussi mon directeur de recherche Monsieur Robert Hausler, Professeur à l'École de Technologie Supérieure, pour son encadrement et pour l'accueil au laboratoire de la STEPPE.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance à Madame Geneviève Patterson et Monsieur Mario Morin, ainsi que leurs étudiants pour m'avoir accueilli dans leurs laboratoires.

Enfin, j'aimerais adresser mes remerciements à mes amis et à ma famille, plus particulièrement mes deux sœurs Rita et Salwa et mon frère Milad pour leur soutien moral et financier.

TABLE DES MATIÈRES

LISTE DES FIGURES	viii
LISTE DES TABLEAUX	xii
LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES, SYMBOLES ET UNITÉS	xiv
RÉSUMÉ	xvii
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I	
SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE	4
1.1 Les polluants métalliques : cas du cobalt, du nickel et du cuivre	4
1.2 Le chitosane-agent de coagulation-floculation.....	8
1.2.1 Sources de provenance du chitosane	8
1.2.2 Structure et propriétés du chitosane.....	9
1.2.3 Obtention et caractérisation du chitosane	12
1.2.4 Applications de la chitine et du chitosane.....	13
1.3 Les argiles-adjuvants de coagulation-floculation.....	15
1.3.1 Origine et composition des argiles	15
1.3.2 Les grandes familles d'argiles.....	15
1.3.3 Caractérisation des argiles	16
1.3.4 La montmorillonite	18
1.3.4.1 Gisements de montmorillonite	18

1.3.4.2 Structure de la montmorillonite.....	19
1.3.4.3 Propriétés de la montmorillonite.....	20
1.3.4.4 Applications de la montmorillonite.....	23
1.4 Le processus de coagulation-floculation	23
1.4.1 Définition de la coagulation-floculation.....	23
1.4.2 Stabilité des systèmes colloïdaux.....	24
1.4.3 Le processus de coagulation.....	26
1.4.4 Le processus de floculation	29
1.4.5 Adsorption et coagulation-floculation par le chitosane et par la montmorillonite	31
CHAPITRE II	
MÉTHODOLOGIE.....	35
2.1 Produits et matériel utilisés.....	35
2.2 Protocole expérimental	36
2.2.1 Obtention du chitosane	37
2.2.2 Caractérisation du chitosane	38
2.2.3 Modification de la bentonite	39
2.2.4 Caractérisation des échantillons de la montmorillonite	40
2.2.5 Élimination des cations métalliques	41
2.2.5.1 Élimination des cations métalliques par le chitosane...	42
2.2.5.2 Élimination des cations métalliques par la montmorillonite	43
2.2.5.3 Élimination des cations métalliques par le système chitosane-montmorillonite.....	43
2.2.6 Élimination de la turbidité	45

2.3 Méthodes d'analyses	45
2.3.1 Méthodes de mesure	45
2.3.2 Modélisation et optimisation	46
CHAPITRE III	
RÉSULTATS ET DISCUSSION	49
3.1 Extraction du chitosane	50
3.2 Caractérisation du chitosane	53
3.3 Élimination des cations métalliques par le chitosane.....	61
3.3.1 Effet du pH de la solution	61
3.3.2 Effet de la masse du chitosane	63
3.3.3 Effet de la concentration des cations métalliques et isothermes.....	64
3.4 Modification de la montmorillonite.....	67
3.5 Caractérisation de la montmorillonite	69
3.6 Élimination des cations métalliques par la montmorillonite	75
3.6.1 Effet du pH de la solution	76
3.6.2 Effet de la masse de la montmorillonite	78
3.6.3 Effet de la concentration des cations métalliques et isothermes.....	79
3.7 Élimination des cation métalliques par le système chitosane- montmorillonite	81
3.7.1 Effet du rapport massique (chitosane/montmorillonite).....	82
3.7.2 Synergie entre le chitosane et la montmorillonite	84
3.7.3 Modélisation pour la réduction de la turbidité	86
3.7.4 Modélisation pour l'élimination des cations métalliques	93

3.8 Mécanismes possibles des processus mis en jeu.....	105
3.8.1 Mécanismes de fixation des cations métalliques par le chitosane.....	105
3.8.2 Mécanismes de fixation des cations métalliques par la montmorillonite	109
3.8.3 Mécanismes de coagulation-floculation du système cations métalliques-chitosane-montmorillonite.....	111
CONCLUSION	118
SOMMAIRE DES APPENDICES	121
APPENDICE A	123
APPENDICE B	125
APPENDICE C	130
RÉFÉRENCES.....	156

LISTE DES FIGURES

Figure	page
1.1	Structure chimique d'un monomère de chitine ou de chitosane.. 9
1.2	Désacétylation de la chitine..... 12
1.3	Diffraction de rayons X sur des particules d'argile..... 17
1.4	Structure et composition chimique des feuillets de montmorillonite 19
1.5	Effet de la distance entre deux particules colloïdales sur la force de répulsion électrostatique (E_r), la force d'attraction moléculaire (E_a) et la force résultante (E) 25
1.6	Double couche d'une particule colloïdale..... 25
1.7	Différents phénomènes de coagulation-floculation produits par un polymère 30
3.1	Extraction du chitosane 51
3.2	Extraction de la chitine 52
3.3	Spectre UV du chitosane, concentration de 1% ; solvant d'acide acétique (2%) ; cellule de 1 cm..... 53
3.4	Spectres FTIR de la chitine et du chitosane (1 mg chitosane (chitine)/100 mg KBr). 54
3.5	Dosage conductimétrique basique du chitosane, m (chitosane) = 0,15 g ; C (HCl) = 0,1 N ; C (NaOH) = 0,1 N 56
3.6	Dosage conductimétrique acide du chitosane, m (chitosane) = 0,15 g ; C (HCl) = 0,1 N 57

3.7	Dosage pH-métrique du chitosane, m (chitosane) = 0,135 g ; C (NaOH) = 0,05 N ; C (HCl) = 0,1 N	59
3.8	Dérivée seconde du dosage pH-métrique du chitosane, m (chitosane) = 0,135 g ; C (NaOH) = 0,05 N ; C (HCl) = 0,1 ..	59
3.9	Variation du taux d'élimination des cations par le chitosane en fonction du pH, V = 50 mL ; m (chitosane) = 100 mg ; C_i (M^{2+}) = 200 ppm ; pH 3-7,4	62
3.10	Variation du taux d'élimination des cations en mélange selon la masse du chitosane, V = 50 mL ; m (chitosane) = 0-1000 mg ; C_i (M^{2+}) = 200 ppm ; pH 5,5.....	63
3.11	Variation de la quantité de cations individuels éliminés par le chitosane en fonction de la concentration de ces cations à l'équilibre, V = 50 mL ; m (chitosane) = 100 mg ; C_i (M^{2+}) 0- 500 ppm ; pH 6,8	64
3.12	Isothermes d'adsorption de type Langmuir des cations sur le chitosane, V = 50 mL ; m (chitosane) = 100 mg ; C_i (M^{2+}) 0- 500 ppm ; pH 6,8	66
3.13	Spectre FTIR de l'échantillon Mt(K) (1,7 mg Mt(K)/300 mg de KBr)	70
3.14	Spectres DRX des cinq échantillons de montmorillonite	73
3.15	Le premier pic des spectres DRX des cinq échantillons de montmorillonite	73
3.16	Variation du taux d'élimination des cations individuels par l'échantillon Mt(K) en fonction du pH, V = 50 mL ; m (Mt(K)) = 100 mg ; C_i (M^{2+}) = 20 ppm ; pH 2,5-7,4	76
3.17	Variation du taux d'élimination des cations en mélange selon la masse de l'échantillon Mt(K), V = 50 mL ; m (Mt(K)) = 0- 700 mg ; C_i (M^{2+}) = 20 ppm ; pH 5,5.....	78
3.18	Variation de la quantité de cations individuels éliminés par l'échantillon Mt(K) en fonction de la concentration de ces cations à l'équilibre, V = 50 mL ; m (Mt(K)) = 100 mg ; C_i (M^{2+}) 0-200 ppm ; pH 6,8	79

3.19	Isothermes d'adsorption de type Langmuir des cations sur l'échantillon Mt(K), V = 50 mL ; m (Mt(K)) = 100 mg ; C _i (M ²⁺) 0-200 ppm ; pH 6,8	80
3.20	Variation des taux d'élimination des cations en mélange et de la turbidité résiduelle en fonction du rapport massique (chitosane/Mt(K)), V = 50 mL ; m (Mt(K)) = 100 mg ; turbidité initiale = 150 UTN ; C _i (M ²⁺) = 20 ppm ; pH 6,8 ; rapport massique (chitosane/Mt(K)) = 0-8%	82
3.21	Taux d'élimination du Co ²⁺ par le chitosane, par l'échantillon Mt(K) et par le système chitosane-Mt(K), m (chitosane) = 5 mg ; m (Mt(K)) = 100 mg ; V = 50 mL ; turbidité initiale = 150 UTN ; C _i (M ²⁺) = 20-100 ppm ; pH 6,8.....	84
3.22	Taux d'élimination du Ni ²⁺ par le chitosane, par l'échantillon Mt(K) et par le système chitosane-Mt(K), m (chitosane) = 5 mg ; m (Mt(K)) = 100 mg ; V = 50 mL ; turbidité initiale = 150 UTN ; C _i (M ²⁺) = 20-100 ppm ; pH 6,8.....	85
3.23	Taux d'élimination du Cu ²⁺ par le chitosane, par l'échantillon Mt(K) et par le système chitosane-Mt(K), m (chitosane) = 5 mg ; m (Mt(K)) = 100 mg ; V = 50 mL ; turbidité initiale = 150 UTN ; C _i (M ²⁺) = 20-100 ppm ; pH 6,8.....	85
3.24	Variation de la turbidité résiduelle en fonction du pH et du rapport massique (chitosane/Mt(K)) pour l'eau distillée chargée de l'échantillon Mt(K) : X ₁ (masse de l'échantillon Mt(K)) = 1	91
3.25	Variation de la turbidité résiduelle en fonction du rapport massique (M ²⁺ /Mt(K)) et du rapport massique (chitosane/Mt(K)) pour l'eau distillée chargée de l'échantillon Mt(K), du cobalt, du nickel et du cuivre: X ₂ (pH) = 0	96
3.26	Variation de la turbidité résiduelle en fonction du rapport massique (M ²⁺ /Mt(K)) et du pH pour l'eau distillée chargée de l'échantillon Mt(K), du cobalt, du nickel et du cuivre : a) X ₃ (rapport massique (chitosane/Mt(K))) = 1	97
3.27	Structure chimique de la complexation du cuivre par deux chaînes de chitosane	106
3.28	Structure chimique de la complexation du cuivre par le chitosane.....	107

3.29	Structure chimique de la complexation du cobalt par le chitosane.....	107
3.30	Fixation d'un cation de valence (n+) par le chitosane par mécanisme d'échange d'ions	108
3.31	Produits entrant en interaction.....	111
3.32	Feuillet de montmorillonite et couches d'ions avoisinantes	111
3.33	Effet de cations et de polymères sur des particules d'argile chargées négativement dans une solution aqueuse.....	112
3.34	Représentation schématique des interactions Chitosane-montmorillonite-cations métalliques	116

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Page
1.1 Quelques propriétés chimiques des cations étudiés.....	4
1.2 Constantes d'équilibre des hydroxydes et des chlorures du Cobalt, du nickel et du Cuivre.....	5
1.3 Quelques dérivés de la chitine et ses applications.....	14
1.4 Classification des argiles.....	16
2.1 Liste des instruments utilisés et de leurs fournisseurs	35
2.2 Liste des produits chimiques utilisés et leurs fournisseurs.....	36
2.3 Paramètres et niveaux de variation dans la réduction de la turbidité de l'eau distillée chargée de l'échantillon Mt(K)	47
2.4 Paramètres et niveaux de variation dans la réduction de la turbidité et l'élimination du cobalt, du nickel et du cuivre dans l'eau distillée chargée de ces trois cations et de l'échantillon Mt(K)	47
3.1 Principales bandes des spectres FTIR de la chitine et du chitosane	55
3.2 Pourcentage de DDA obtenu par dosages conductimétrique et pH-métrique	60
3.3 Constantes de Langmuir pour l'adsorption du cobalt, du nickel et du cuivre sur le chitosane.....	66
3.4 Taux d'élimination des cations par les cinq échantillons de montmorillonite et leur pH respectif, $V = 50 \text{ mL}$; m (montmorillonite) = 100 mg ; $C_i (M^{2+}) = 20 \text{ ppm}$; $pH_i = 4,2$.	67

3.5	Principales bandes du spectre FTIR de l'échantillon Mt(K)	69
3.6	Analyse semi-quantitative de l'échantillon Mt naturelle par DRX.....	72
3.7	Valeurs de (2-théta) et de (d_{001}) pour le premier pic des spectres DRX de cinq échantillons de montmorillonite : Mt naturelle, Mt(Na), Mt(K), Mt(Mg) et Mt(Ca)	74
3.8	Constantes de Langmuir pour l'adsorption du cobalt, du nickel et du cuivre sur l'échantillon Mt(K).....	80
3.9	Modélisation pour l'élimination de la turbidité dans l'eau distillée chargée de l'échantillon Mt(K) : Plan factoriel 3^3 et réponse mesurée.....	88
3.10	Coefficients du modèle et leurs effets sur la turbidité dans l'eau distillée chargée de l'échantillon Mt(K)	89
3.11	Tests de performance du modèle au point (0,0,0) et analyse de la variance pour l'optimisation de l'élimination de la turbidité dans l'eau distillée chargée de l'échantillonMt(K)	90
3.12	Modélisation pour le taux d'élimination des cations métalliques : Plan factoriel 3^3 et réponses mesurées.....	94
3.13	Coefficients du modèle et leurs effets sur la turbidité dans l'eau distillée chargée des cations métalliques et de l'échantillon Mt(K)	95
3.14	Coefficients du modèle et leurs effets sur le taux d'élimination du Co^{2+}	99
3.15	Coefficients du modèle et leurs effets sur le taux d'élimination du Ni^{2+}	100
3.16	Coefficients du modèle et leurs effets sur le taux d'élimination du Cu^{2+}	101
3.17	Résumé des tests de performance pour la turbidité, et pour les taux d'élimination du cobalt, du nickel et du cuivre.....	102
3.18	Conditions optimales obtenues par calcul	104

LISTES DES ABRÉVIATIONS, SIGLES, SYMBOLES ET UNITÉS

Liste des abréviations et des sigles :

AA	Spectroscopie d'absorption atomique
CEC	Capacité d'échange cationique
DA	Degré d'acétylation
DDA	Degré de désacétylation
DRX	Diffraction de rayons X
INRP	Inventaire national des rejets de polluants
M ²⁺	Cation bivalent (Co ²⁺ , Ni ²⁺ et Cu ²⁺)
Mt	Montmorillonite
Mt naturelle	Montmorillonite non modifiée
Mt(Ca)	Montmorillonite dont les cations interfoliaires sont échangés contre le Ca ²⁺
Mt(K)	Montmorillonite dont les cations interfoliaires sont échangés contre le K ⁺
Mt(Mg)	Montmorillonite dont les cations interfoliaires sont échangés contre le Mg ²⁺
Mt(Na)	Montmorillonite dont les cations interfoliaires sont échangés contre le Na ⁺
PIE	Point isoélectrique
MSR	Modèle de surface de réponse

Liste des symboles :

a ₀	Variable Dummy (ou variable factice)
a ₁	Coefficient décrivant l'effet individuel du premier paramètre
a ₂	Coefficient décrivant l'effet individuel du deuxième paramètre
a ₃	Coefficient décrivant l'effet individuel du troisième paramètre

a_{11}	Terme quadratique décrivant l'effet de courbure dû au premier paramètre
a_{22}	Terme quadratique décrivant l'effet de courbure dû au deuxième paramètre
a_{33}	Terme quadratique décrivant l'effet de courbure dû au troisième paramètre
a_{12}	Coefficient décrivant l'interaction entre le premier et le deuxième paramètre
a_{13}	Coefficient décrivant l'interaction entre le premier et le troisième paramètre
a_{23}	Coefficient décrivant l'interaction entre le deuxième et le troisième paramètre
a_{123}	Coefficient décrivant l'interaction entre tous les paramètres étudiés
C	Concentration
C_e	Concentration à l'équilibre de chaque type de cation métallique
C_i	Concentration initiale de chaque type de cation métallique
m	Masse
V	Volume
X	Premier paramètre non annulé parmi les trois paramètres
X_1	Valeur adimensionnelle du premier paramètre
x_1	Valeur réelle du premier paramètre
X_2	Valeur adimensionnelle du deuxième paramètre
x_2	Valeur réelle du deuxième paramètre
X_3	Valeur adimensionnelle du troisième paramètre
x_3	Valeur réelle du troisième paramètre
Y	Deuxième paramètre non annulé parmi les trois paramètres
y	Équation de la réponse obtenue par le modèle
Y_i	Réponse mesurée
Z	Fonction de régression (de réponse) obtenue après élimination des coefficients les moins significatifs et après annulation (pour centrer le modèle) de l'un des trois paramètres dans l'équation d'une réponse obtenue par le modèle (y)

Liste des unités :

Å	Angstrom
°C	Degré Celsius
kDa	KiloDalton
min	Minute
S	Siemens
tpm	Tour par minute
UTN	Unité de turbidité néphélométrique

RÉSUMÉ

La présence de cations de métaux de transition en grandes concentrations dans les eaux présente des risques pour la santé humaine et pour l'environnement. Une des méthodes les plus utilisées pour les éliminer est la coagulation-floculation. Il s'agit d'une étape essentielle dans la chaîne de traitement des eaux. Cependant, l'utilisation de cette méthode pour traiter une eau de faible turbidité est difficile. Le recours à l'ajout de montmorillonite est d'un grand intérêt dans ce cas, car cela permet d'intensifier le processus de coagulation-floculation. Afin d'améliorer ce processus, l'ajout d'un floculant, non polluant, non toxique et biodégradable, s'avère nécessaire, d'où l'utilisation du chitosane qui joue deux rôles essentiels : il favorise à la fois la floculation et la complexation des cations des métaux de transition.

Le présent travail a pour objet d'étudier l'élimination de trois cations de métaux de transition, à savoir le cobalt, le nickel et le cuivre, par coagulation-floculation du système montmorillonite-chitosane. L'élimination des cations métalliques et de la turbidité de l'eau dépend de plusieurs facteurs, dont le pH et le rapport massique (chitosane/montmorillonite). De même, les concentrations de cations, de chitosane et de montmorillonite peuvent, elles aussi, avoir un effet sur l'élimination de ces cations.

Étant donné la multitude des facteurs pouvant influencer l'élimination de ces cations par la montmorillonite et par le chitosane, ainsi que la coagulation-floculation du système montmorillonite-chitosane, l'utilisation d'un plan factoriel s'est avérée nécessaire pour surmonter cette difficulté et déterminer les conditions favorables à une élimination optimale des trois cations étudiés.

Les résultats obtenus prouvent qu'il peut exister une synergie entre le chitosane et la montmorillonite dans l'élimination des cations métalliques. La montmorillonite, dont l'efficacité a augmenté après modification chimique, et le chitosane ont montré une affinité différente pour chacun des trois cations métalliques. Cette affinité augmente dans l'ordre suivant : $\text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+}$. Une meilleure coagulation-floculation ne donne pas forcément une meilleure élimination des cations métalliques. Ainsi, l'élimination des cations dans une solution contenant 1 à 3 (g/L) de montmorillonite augmente avec l'augmentation du pH entre 3 et 7, tandis que la turbidité minimale est obtenue à un pH = 5,4 et pour un rapport massique (chitosane/montmorillonite) = 0,6%. Ces conditions jugées optimales dans

le cadre du présent travail peuvent faire l'objet d'une étude ultérieure plus poussée, visant la mise en œuvre d'une technologie de démétallisation des eaux.

Mots clés : chitosane ; montmorillonite ; coagulation ; floculation ; cations métalliques ; synergie.

INTRODUCTION

La qualité de l'eau, à travers l'Histoire, a été un facteur important pour assurer le bien-être humain. Actuellement, un des problèmes environnementaux les plus graves est la pollution de l'hydrosphère, qui est menacée, pour une grande part, par l'activité humaine. Dans les pays développés et ceux en voie de développement, la qualité de cet élément vital est en détérioration à cause des déchets des industries chimiques déversés dans la nature.

Au Canada, les cinq principaux secteurs industriels ou commerciaux à l'origine des plus abondants rejets de polluants répertoriés par l'inventaire national des rejets de polluants (INRP) en 2000 sont les suivants : industries de première transformation de métaux, industries du papier et produits connexes, autres industries de services publics, industries de produits chimiques et les industries du pétrole brut et de gaz naturel. Ces industries ont rejeté au total 320 000 tonnes de matières polluantes en 2000 (ministère de l'environnement du Canada, 2004).

Parmi les matières qui représentent un risque potentiel pour la nature figure les métaux de transition, qui sont des micropolluants de nature à entraîner des nuisances même lorsqu'ils sont rejetés en quantités très faibles, car leur toxicité se développe par bioaccumulation.

Les métaux de transition qui s'infiltrant dans l'environnement aquatique proviennent de sources naturelles et de sources anthropogènes. Parmi les importantes sources naturelles, figurent l'activité volcanique, l'altération des continents et les incendies de forêts. Pour ce qui est des sources

anthropogènes, il y a les effluents d'extractions minières ; les effluents industriels ; les effluents domestiques ; les sources atmosphériques, par exemple, la combustion de carburants fossiles, l'incinération des déchets et les émissions industrielles. Cependant, l'industrie reste responsable de la quasi-totalité des rejets de métaux, sous leurs différentes formes, dans l'eau. Les métaux qui se trouvent en grande quantité dans les eaux usées sont en général le Cu, As, Zn et Pb. D'autres métaux s'y trouvent en quantités plus faibles comme le Cd, Al, Co, Mn, Ni, Ag, Cr, etc.

Un certain nombre d'approches sont utilisées dans l'enlèvement des cations métalliques comme l'électrodéposition, l'osmose inverse, le traitement à la chaux, l'échange d'ions, la cimentation, l'adsorption sur charbon actif. Cependant, un privilège particulier est accordé à l'utilisation des produits d'origine naturelle, d'où le choix du chitosane et de la montmorillonite (Mt), deux produits naturels et abondants.

De nombreux travaux ont porté sur l'étude de l'adsorption des cations métalliques sur le chitosane (Yang et Zall, 1984 ; Wu, Tseng et Juang, 1999 ; Cheung, Jcy et Mckay, 2002) et sur la montmorillonite (Nagy et Konya, 1998 ; Altin, Ozbelge et Dogu, 1999). Ces travaux ont montré les propriétés dépolluantes de ces deux produits. De même, d'autres travaux ont été effectués sur du chitosane qui a subi différentes modifications, comme la préparation d'une résine de chitosane polyaminé (Kawamura, Mitsuhashi et Tanibe, 1993) et la préparation de chitosanes modifiés avec des acides aminés (Dehonor-Gomez *et al.*, 2003). D'autres travaux encore ont porté sur l'efficacité de la montmorillonite modifiée par des molécules organiques (Mercier et Detellier, 1995 ; Celis, Hermosin et Cornejo, 2000). Cependant, peu de recherches ont porté sur la fixation des cations métalliques par coagulation-floculation avec le chitosane et avec le système chitosane-montmorillonite.

Dans ce contexte, le but de la présente recherche consiste à étudier la pertinence de l'utilisation combinée du chitosane et de la montmorillonite

dans la coagulation-floculation des cations de trois métaux de transition, et à essayer de comprendre les mécanismes complexes et peu connus qui sont mis en jeu durant ce processus.

Les trois cations qui ont été étudiés dans cette recherche sont le cuivre, le cobalt et le nickel. Le cuivre a été choisi parce qu'il est l'élément le plus abondant dans les effluents des eaux usées. Le cobalt et le nickel sont considérés, à côté du cuivre, comme étant les métaux de transition les plus communs dans les effluents des industries de transformation des métaux et d'électroplacage (Vengris, Binkiene et Sveikauskaite, 2001). Ces activités passent pour être la principale source industrielle de rejet des métaux dans la nature.

L'objectif spécifique de ce travail est de montrer les performances du chitosane et de la montmorillonite dans l'élimination des cations de trois métaux de transition : le cobalt, le nickel et le cuivre, et de mettre en évidence la synergie existant entre le chitosane et la montmorillonite.

Le plan du présent travail comporte une partie introductive permettant une mise en contexte, une synthèse bibliographique pour situer la problématique et récapituler l'état d'avancement des connaissances dans ce domaine, une description succincte des méthodes expérimentales utilisées dans la présente recherche, une présentation des résultats avec une description et une discussion des phénoménologies impliquées, et finalement une récapitulation des principales conclusions issues de ce travail.

CHAPITRE I

SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1 Les polluants métalliques : cas du cobalt, du nickel et du cuivre

La présence de grandes concentrations de métaux dans les eaux issues des rejets industriels, représente un vrai défi pour l'environnement. Les métaux de transition comme le cuivre, le cobalt et le nickel sont toxiques. C'est pourquoi les réglementations limitent leurs concentrations dans les effluents des industries. Dans cette section, un résumé des principales sources, propriétés et effets de ces trois métaux de transition sera présenté. De plus, quelques propriétés chimiques seront récapitulées (tableau 1.1 et tableau 1.2). Ceci permettra de développer une discussion scientifique sur les comportements chimiques des métaux de transition étudiés dans le phénomène de coagulation-floculation.

Tableau 1.1 : Quelques propriétés chimiques des cations étudiés

Élément	Électronégativité	Rayon ionique (Å)	Masse atomique (g/mole)
Co (II)	1,8	0,74	58,93
Ni (II)	1,8	0,72	58,71
Cu (II)	1,9	0,69	63,54

(Table of Periodic Properties of the Elements, 1968)

Tableau 1.2 : Constantes d'équilibre des hydroxydes et des chlorures du cobalt, du nickel et du cuivre (Tiré de Morel et Hering, 1993.)

Produit	log(K)
CoOH	4,3
Co(OH) ₂	9,2
Co(OH) ₃	10,5
Co(OH) ₂ (s)	15,7
CoCl	0,5
NiOH	4,1
Ni(OH) ₂	9,0
Ni(OH) ₃	12,0
Ni(OH) ₂ (s)	17,2
NiCl	0,6
CuOH	6,3
Cu(OH) ₂	11,8
Cu(OH) ₄	16,4
Cu ₂ (OH) ₂	17,7
Cu(OH) ₂ (s)	19,3
CuCl	0,5

Un bref rappel des principales propriétés et sources des trois métaux concernés par la présente étude s'avère utile avant de traiter de leurs effets.

Le cobalt est un métal blanc argenté, magnétique, particulièrement résistant. C'est une substance naturellement présente à l'état de traces dans le sol, les plantes, les animaux et les eaux de surface et souterraines. Sa concentration moyenne dans le monde est de huit parties par million (ppm). Il est habituellement associé à d'autres métaux comme le cuivre, le nickel, le manganèse et l'arsenic.

Le cobalt peut être libéré dans le milieu naturel par les éruptions volcaniques, les feux de forêts, les fumées de charbon et de pétrole et par les procédés industriels qui utilisent le cobalt ou ses composés. Ce métal a de nombreuses applications industrielles. Il est principalement utilisé dans les alliages et sert à fabriquer des agents de séchage de peinture et des colorants pigmentaires.

Le cobalt, micro-élément indispensable à la vie humaine, se trouve dans la vitamine B12 (Nagy et Konya, 1998). Il est aussi employé comme traitement contre l'anémie, parce qu'il favorise la production de globules rouges. Par comparaison aux métaux lourds, le cobalt est peu toxique. Toutefois à une très forte concentration, il peut causer des affections pulmonaires. Le centre international de recherche sur le cancer (CIRC) a déterminé que le cobalt peut être cancérigène pour l'être humain. L'absorption de ce micro-élément par l'être humain provient essentiellement des aliments et de l'eau (Ministère de l'environnement du Canada, 2004).

Le nickel est un métal blanc argenté, dur, malléable, ductile et résistant à la corrosion. C'est une substance que l'on retrouve dans le milieu naturel, essentiellement dans les minerais sulfurés et dans les minéraux silicatés, mais aussi dans le charbon et dans le pétrole. Dans l'environnement, le nickel est surtout combiné à l'oxygène (oxydes) et au soufre (sulfures). Le Canada, qui renferme une grande quantité de minerais sulfurés contenant du nickel, est le deuxième producteur mondial de nickel.

Le nickel, qui représente 0,009% de la croûte terrestre, peut être rejeté dans l'air par des activités humaines ou des phénomènes naturels, comme les éruptions volcaniques, les incendies de forêts et la combustion du pétrole. Il est utilisé dans la production d'acier inoxydable et de différents alliages. Il est souvent utilisé comme une couche protectrice pour les autres métaux. Il est aussi un catalyseur pour l'hydrogénation des huiles végétales. On retrouve ce métal dans de nombreux objets courants, comme les ustensiles inoxydables, les pièces de monnaie et les piles rechargeables. Sa forme la plus courante est le Ni (II).

Certaines études ont même montré que les animaux avaient besoin de petites quantités de nickel pour rester en bonne santé et que le nickel avait un certain rôle dans l'alimentation. En général, les concentrations typiques de nickel n'ont pas d'effets nocifs sur la santé humaine, mais à des

concentrations élevées, il peut causer un cancer du poumon ou du nez, des vomissements, des douleurs frontales et une altération de l'acuité visuelle. La forme la plus toxique du nickel est le carbonyle de nickel.

L'être humain est exposé au nickel par la consommation d'aliments, d'eau et du tabac, et en inhalant de la poussière. Le nickel, comme le cuivre, peut s'introduire dans l'eau potable à partir des appareils de plomberie du réseau de distribution d'eau (Ministère de l'environnement du Canada, 2004).

Le cuivre est un métal commun rougeâtre, ductile et malléable. Il se trouve en abondance dans les roches et les minerais de l'écorce terrestre. Les minerais les plus abondants de cuivre sont la malachite, $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$, le chalcopryrite (CuFeS_2) et l'azurite [$2(\text{CuCO}_3)_2 \cdot \text{Cu(OH)}_2$].

Le cuivre entre dans la fabrication de tissus, de conducteurs et fils électriques, d'appareils et tuyaux de plomberie, de pièces de monnaie et d'ustensiles de cuisine. Il peut s'introduire dans l'eau par dissolution des minerais de cuivre ou par les déchets minéraux de la production du cuivre. Ses états d'oxydation sont : cuivre (0) dans le métal, cuivre (I) dans les composés cuivreux, cuivre (II) dans les composés cuivriques, cuivre (III) et cuivre (IV). Les espèces du cuivre (I) et cuivre (II) sont les plus courantes. Le cuivre forme des complexes avec les chlorures et il se précipite à pH 6 pour une concentration supérieure à 600 ppm.

L'eau est considérée comme la source principale du cuivre dans le corps humain. Le cuivre est un oligoélément indispensable à la croissance des plantes et des animaux. Chez l'être humain, il favorise la production de l'hémoglobine. Chez les plantes, il joue un rôle particulièrement important dans la production de graines et dans la résistance aux maladies. Cependant, en grande concentration, le cuivre peut endommager le foie, détériorer les poumons et les globules rouges.

L'être humain ingère le cuivre à partir de différentes sources, dont l'eau potable et la nourriture, qui représentent environ 85% du cuivre que nous absorbons.

1.2 Le chitosane – agent de coagulation-floculation

1.2.1 Sources de provenance du chitosane

Le chitosane est un polysaccharide formé des copolymères de glucosamine et N-acétylglucosamine. Il est préparé généralement à partir de la chitine qui se trouve dans de nombreuses sources naturelles. La chitine est présente dans la plupart des familles des espèces vivantes, et constitue le polymère de structure des cuticules de tous les arthropodes, l'endosquelette de tous les céphalopodes, et les carapaces de crustacés. On peut également trouver la chitine dans la matrice extracellulaire de la plupart des champignons, etc. Le chitosane est moins présent dans la biomasse et il est seulement observé dans quelques micro-organismes, particulièrement ceux de nature fongique. La chitine et le chitosane sont tous les deux absents chez les mammifères. La production de la chitine par biomasse est aussi abondante que celle de la cellulose et sa production annuelle est estimée à 10^{10} - 10^{12} tonnes. Cependant, la chitine est fabriquée presque exclusivement à partir des carapaces de crustacés (crevette, langouste et écrevisse). Le chitosane, sous sa forme commerciale, provient essentiellement de la désacétylation de la chitine.

La chitine a été découverte en 1811 par H. Braconnot durant ses études sur les champignons. Cette découverte a eu lieu 30 ans avant celle de la cellulose. Le terme *chitine* a été proposé pour la première fois, en 1823, par C. Odier, qui n'était pas au courant des travaux de Braconnot et qui a trouvé la chitine dans le scarabée. En 1859, C. Rouget a découvert le chitosane après avoir traité la chitine par une solution concentrée et chaude de KOH. Il a logiquement proposé de nommer ce nouveau produit *chitine modifiée*. En

1894, F. Hoppe-Seyler, qui ignorait les travaux de Rouget a proposé de donner à ce dérivé le nom du *chitosane*. Ce nom, qui est largement utilisé dans le langage scientifique, est à l'origine d'un problème de nomenclature, puisqu'il existe une seule structure chimique avec deux noms qui dépendent, en fait, du degré de désacétylation (DDA) (Hejazi et Amiji, 2002).

1.2.2 Structure et propriétés du chitosane

Le chitosane est un polysaccharide linéaire composé de $\beta(1-4)$ poly-D-glucosamine, tandis que la chitine est composée de $\beta(1-4)$ poly(N-acetyl-D-glucosamine). La chitine et le chitosane peuvent être représentés par une structure chimique unique (figure 1.1).

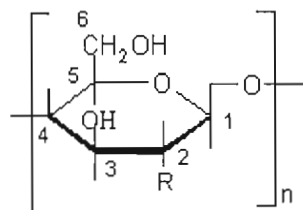


Figure 1.1 : Structure chimique d'un monomère de chitine ou de chitosane.

Cette structure correspond à des séries de copolymères liés par des liaisons $\beta(1 \rightarrow 4)$ où R peut être l'un ou l'autre des deux groupements suivants : $-\text{NH}_2$ ou $-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_3$.

Le chitosane est un composé naturel, non toxique, biodégradable, possédant des propriétés antibactériennes. Il est disponible sous forme des solutions, granules, poudre et fibre. Il a une grande masse moléculaire qui varie entre 50 à 1000 kDa selon la source et le procédé de préparation. Le chitosane disponible sur le marché a un DDA de 70 à 90%.

Le DDA est une des caractéristiques les plus importantes du chitosane puisqu'il peut influencer non seulement ses propriétés physicochimiques, mais aussi sa biodégradabilité et son activité immunologique (Tolaimate *et al.*, 1999).

La différence entre la chitine et le chitosane est essentiellement reliée à la possibilité de dissolution du polymère dans une solution acide diluée. Ainsi, lorsque la structure est soluble dans ce genre de solvant, elle correspond au chitosane. Dans le cas contraire, ce sera la chitine. Le chitosane se dissout dans des solutions diluées de la plupart des acides organiques comme l'acide formique, acétique, tartrique ou l'acide citrique, ainsi que dans certains acides inorganiques. Une valeur de DA supérieure à 60% correspond à la chitine, où les chaînes deviennent complètement insolubles (Hollander et Hatton, 2004).

Le chitosane a une structure semi-cristalline avec un degré de cristallinité qui dépend du degré de désacétylation. La cristallinité est maximale pour la chitine avec 0% de degré de désacétylation et pour le chitosane désacétylé à 100%. Une cristallinité minimale est observée à un degré de désacétylation intermédiaire. Cette cristallinité se traduit par l'insolubilité de la chitine dans un milieu neutre ou acide.

Théoriquement, pour des raisons thermodynamiques, la solubilité des polymères neutres diminue avec l'augmentation de leurs masses moléculaires. Dans le cas du chitosane, deux facteurs supplémentaires peuvent intervenir, soient les interactions hydrophobiques et la possibilité d'association des chaînes par des liaisons d'hydrogène. Les interactions hydrophobiques sont dues à la présence des groupements méthyles de la fonction acétamide et aux -CH et -CH₂ du cycle glucosidique. Les liaisons d'hydrogène sont dues aux fonctions alcool, amine, amide et éther distribués le long de la chaîne. Ces fonctions sont impliquées dans la formation compétitive de liaisons d'hydrogène inter- et/ou intramoléculaire, mais aussi des liaisons d'hydrogène avec des substrats.

Le substrat le plus important dans la formation de ce type d'interaction est l'eau. Elle participe à la formation des liaisons d'hydrogène responsables de la

solubilisation du chitosane dans l'eau. La compétition est réglée par l'équilibre entre les interactions attractives et répulsives.

Cependant, dans un acide dilué, la protonation des groupements amines produit une rupture de la structure cristalline, son gonflement et sa dissolution. La répulsion des charges dans la solution fait que la chaîne du chitosane s'étend dans la solution sous une conformation flexible. Une augmentation du pH de la solution fait augmenter la déprotonation des groupements amines, qui deviennent disponibles pour des liaisons d'hydrogène. À un pH critique, qui dépend du degré de désacétylation et de la masse moléculaire, les molécules dans la solution développent suffisamment de liaisons d'hydrogène pour former un gel (Howard, 2002).

Les principales propriétés chimiques et biologiques du chitosane (Howard, 2002) sont résumées par les points suivants.

Principales propriétés chimiques du chitosane :

- polyamine cationique ;
- densité de charge élevée à $\text{pH} < 6,5$;
- adhère à des surfaces chargées négativement ;
- forme des gels avec les polyanions ;
- large intervalle de masse moléculaire ;
- peut former des solutions de différentes viscosités ;
- chélate certains métaux de transition ;
- contient des groupements réactifs d'amines et d'hydroxydes.

Principales propriétés biologiques du chitosane :

- polymère d'origine naturel ;
- biodégradable ;
- non toxique ;
- hémostatique ;
- anticancérigène.

1.2.3 Obtention et caractérisation du chitosane

La chitine est obtenue à partir de carapaces des crustacés, déchets de l'industrie alimentaire. Les carapaces sont traitées avec de l'acide pour la déminéralisation puis avec une base pour éliminer les protéines. Le résidu obtenu constitue la chitine. Pour préparer du chitosane ayant une masse moléculaire élevée, de récentes études proposent une méthode enzymatique pour la déminéralisation (Hejazi et Amiji, 2002).

La désacétylation de la chitine, qui consiste à substituer le groupement acétyle par un atome d'hydrogène, donne du chitosane comme résidu. Si l'étape de désacétylation est répétée plus d'une fois, le DDA peut atteindre les 95-96%. Si une désacétylation complète est obtenue après plusieurs étapes du processus, la longueur des chaînes devient relativement petite à la fin du traitement. Pour éviter ce problème, l'utilisation du thiophenolate de sodium a été proposée. Ce dernier joue un rôle de catalyseur de la réaction tout en protégeant les chaînes du polymère de la dégradation.

Le chitosane peut être dépolymérisé stœchiométriquement par réaction avec l'acide nitrique (Hejazi et Amiji, 2002). L'équation suivante montre la réaction de désacétylation de la chitine.

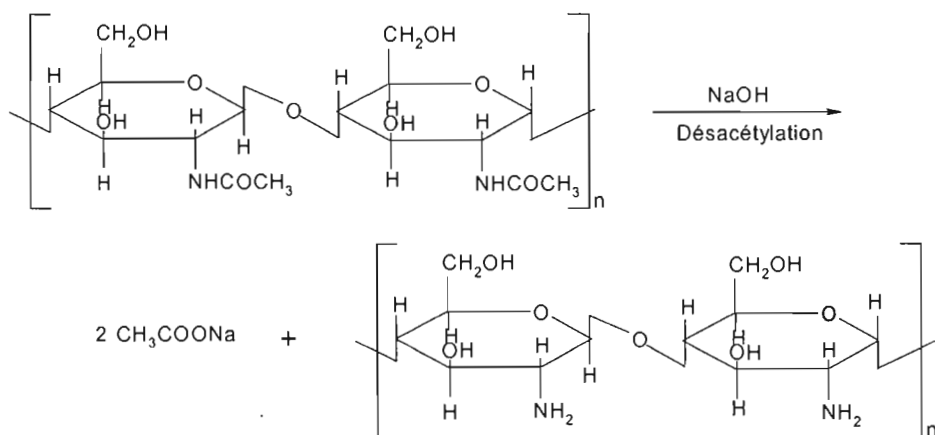


Figure 1.2 : Désacétylation de la chitine. (Tirée de Ravi Kumar, 2000.)

Différentes méthodes ont été proposées pour déterminer le contenu du chitosane en acétyle. Parmi celles-ci, on retrouve la spectroscopie infrarouge (IR), la spectroscopie à résonance magnétique nucléaire (RMN), la spectroscopie de masse, la potentiométrie, la conductimétrie, la spectroscopie ultraviolet (UV), la chromatographie et des méthodes d'analyse élémentaires. Une comparaison entre ces différentes méthodes a été effectuée par Aiba (*Yu et al.*, 1999).

1.2.4 Applications de la chitine et du chitosane

La faible cristallinité du chitosane par rapport à celle de la chitine explique pourquoi il existe des applications beaucoup plus vastes que celles de la chitine surtout qu'il est essentiellement extrait à partir de cette dernière. Ainsi la solubilité du chitosane dans des solutions acides et la présence d'une grande proportion des groupements amines le rendent plus réactif et plus susceptible à subir des modifications chimiques.

Les nouvelles recherches sur la chitine/chitosane ont commencé au début des années 1970. Ce qui est surprenant est le fait que le développement moderne des recherches sur la chitine et le chitosane n'était pas relié à une découverte importante mais avait plutôt pour but de résoudre le problème des grandes quantités de déchets provenant des industries agroalimentaires (Hejazi et Amiji, 2002). Les principaux pays qui produisent commercialement le chitosane sont l'Inde, le Japon, la Pologne et l'Australie.

Le chitosane et la chitine appartiennent à la famille des glucosaminoglycanes (GAGs). Ces derniers ont une particularité intéressante en ce sens qu'ils sont les seuls, parmi les polysaccharides, à avoir des propriétés bioactives.

Le chitosane était largement utilisé dans les industries, surtout comme flocculant dans la clarification des eaux usées et des boissons, comme agent chélatant des métaux nocifs pour la détoxification des effluents et comme

fongicides dans le domaine de l'agriculture. Il est aussi utilisé comme un biomatériau grâce à son activité immunostimulante, à ses propriétés anticoagulantes et à son action antibactérienne et antifongique. Selon Muzzarelli et Muzzarelli, (2003), les principales applications du chitosane dans le domaine agroalimentaire sont :

- applications antibactériennes ;
- applications antifongiques ;
- fabrication de pellicules pour les produits comestibles ;
- clarification et désacidification des jus de fruits ;
- récupération des matières en suspension dans les effluents des industries de transformation agroalimentaire afin de réduire la demande chimique en oxygène de l'eau usée rejetée.

Le tableau 1.3 résume quelques applications de certains dérivés de la chitine (Ravi Kumar, 2000).

Tableau 1.3 : Quelques dérivés de la chitine et ses applications

Dérivé	Exemples	Applications
N-Acyle chitosane	Formyle, acétyle, hexanoyle	Textiles
N-Carboxyalkyle (aryle) chitosane	Alanine glucane, methionine glucane	Chromatographie, fixation des ions métalliques
Ions métalliques complexés	Palladium, argent, cuivre	Photographie, insecticides
Résines semi-synthétiques de chitosane	Poly(amideester), anhydride acrylamide-maléique	Textiles
Complexes polysaccharidiques naturels	Alkyle chitine, benzyle chitine Hydroxy butyle chitine Hydroxy ethyl glycole chitosane Complexe acide linoléique-chitosane Adeninechitosane, chitosane streptomycine Théophylline chitosane	Floculation et complexation des ions métalliques Enzymologie Additifs alimentaires Dialyse

1.3 Les argiles – adjuvants de coagulation-floculation

1.3.1 Origine et composition des argiles

Une argile se forme essentiellement à partir de roches et de cendres volcaniques qui se sont transformées au cours de millions d'années. À l'état sec, une argile a une granulométrie très fine, et devient plus ou moins plastique en présence d'eau (Guy, Roland et Claude, 1978).

La partie colloïdale d'une argile comporte généralement des particules de moins de cinq microns, contenant souvent un peu de silice, du manganèse, du fer, et diverses bases (chaux, magnésie, potasse et soude). Dépourvue de ses impuretés, la composition de l'argile colloïdale s'approche de la formule théorique suivante : $\text{Si}_2\text{O}_8\text{Al}_2\text{H}_2 + \text{eau}$ (Dérivé et Esme 1951).

1.3.2 Les grandes familles d'argiles

Les minéraux de l'argile se répartissent principalement en quatre grandes familles (Guy, Roland et Claude, 1978), qui sont :

- famille du kaolin $\text{Al}_4[(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}]$;
- famille des micas : dioctaédrique $\text{K}_2\text{Al}_4[\text{Si}_6\text{Al}_2]\text{O}_{20}(\text{OH})_4$, trioctaédrique $\text{K}_2\text{Mg}_6[\text{Si}_6\text{Al}_2]\text{O}_{20}(\text{OH})_4$;
- famille de la montmorillonite $\text{Al}_2[(\text{OH}_2)\text{Si}_4\text{O}_{10}].x\text{H}_2\text{O}$;
- famille des chlorites : entre deux feuillets de type talc se place un feuillet de type brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$, d'où des formules du type $(\text{Mg},\text{Al})_3[(\text{OH})_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]\text{Mg}_3(\text{OH})_6$.

Ces familles peuvent se subdiviser en plusieurs groupes et sous-groupes, tel que récapitulé au tableau 1.4.

Tableau 1.4 : Classification des argiles (Tirée de Theng, 1979.)

Classe	Type	Groupe	Série	Espèce
Phyllosilicates	1 : 1	Kaolin	Diocatédrigue	Kaolin
		Serpentine	Triocatédrigue	Halloysite, antigorite, chrysotyle
	2 : 1	Pyrophyllite-talc	Diocatédrigue	Pyrophyllite
			Triocatédrigue	Talc
		Smectite	Diocatédrigue	Montmorillonite, bedeilite
			Triocatédrigue	Sapionite
			Triocatédrigue	Vermiculite
		Vermiculite	Diocatédrigue	Vermiculite
			Triocatédrigue	Vermiculite
		Illite	Diocatédrigue	Illite
			Triocatédrigue	Ledikite
		Mica	Diocatédrigue	Muscovite
			Triocatédrigue	Phlogopite
		Brittle Mica	Diocatédrigue	Margarite
			Triocatédrigue	Clintonite
	2 : 1 : 1	Chlorite	Diocatédrigue	Donbassite
			Di-tri-octatédrigue	Sudoite
			Triocatédrigue	Pennine, clinochlore
Silicates pseudo-couche	2 : 1	Palygorskite-sepiolite	Di-tri-octatédrigue	Palygorskite
			Triocatédrigue	Sepiolite

1.3.3 Caractérisation des argiles

Les argiles sont surtout caractérisées par leur capacité de gonflement en présence d'humidité et d'eau. Cette propriété des argiles implique l'intercalation de molécules d'eau entre les feuillets d'argiles, ce qui a pour effet d'accroître la distance entre ces feuillets. Ce phénomène est mis en évidence par la variation de la position du pic caractérisant le plan 001, variation observée par la diffractométrie de rayons X (DRX).

La figure 1.3 donne une représentation du phénomène de la diffraction de rayons X.

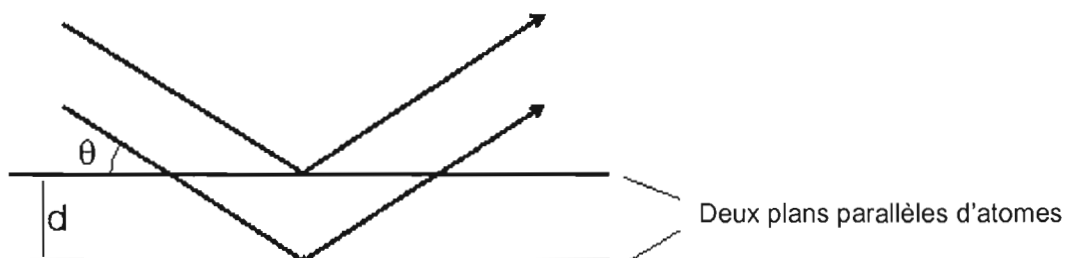


Figure 1.3 : Diffraction de rayons X sur des particules d'argile.

La diffraction de rayons X sur les feuillets superposés de l'argile se traduit par des pics dont la position peut être déterminée par la loi de Bragg qui est représentée par la formule suivante :

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad [1]$$

avec :

- n est l'ordre de réflexion (nombre entier) ;
- λ est la longueur d'onde de rayons X ;
- d est la distance inter-réticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques ;
- θ est le demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur) (Klug et Alexander, 1967).

La spectroscopie infrarouge (IR) peut être elle aussi utilisée pour caractériser les argiles, mais cette méthode n'aurait pas un grand intérêt lorsque l'échantillon d'argile est impur ou comporte différentes phases.

1.3.4 La montmorillonite

Les matériaux argileux ont été nommés tout d'abord *taylorite*, d'après les études de William Taylor sur leurs gisements aux États Unis. En 1898, Knight a utilisé le terme *bentonite* parce que le premier site découvert était proche de Fort Benton dans la région Wyoming/Montana, aux États Unis.

La bentonite est une roche volcanique qui s'est déposée sous forme de cendres volcaniques dans des eaux douces ou salées il y a des millions d'années. Ces cendres se sont chimiquement modifiées en bentonite. La bentonite sodique est formée des cendres déposées dans l'eau de mer, tandis que la bentonite calcique est formée des cendres déposées dans l'eau douce. La bentonite provient aussi de l'altération de roches siliceuses comme le basalte et le granite (Lipatov, 1988).

Le terme *bentonite* désigne actuellement le nom commercial d'un minéral qui contient essentiellement des smectites, dont la forme géologique la plus commune est la montmorillonite, appellation dérivant du nom d'un gisement à Montmorillon, au sud de la France.

Selon la nature du gisement, la bentonite peut contenir une variété de minéraux autres que la montmorillonite. Il s'agit de minéraux argileux comme l'attapulgite, le kaolin, le mica et l'illite ou de minéraux non argileux comme le quartz, le feldspath, la calcite et le gypse (Dumont, 2005).

1.3.4.1 Gisements de montmorillonite

La plupart des gisements de bentonite datent de la période tertiaire et du Mésozoïque (il y a plus de 230 millions d'années). L'absence de gisements de bentonite plus anciens est peut-être due à la transformation de bentonite en illite. L'exploitation des premières mines de bentonite a débuté, en 1888, dans les régions du Wyoming, du Montana et du Dakota du Sud (USA). Les États-Unis sont toujours le premier pays producteur d'argiles, suivis de la

Grèce et de l'Allemagne. La capacité de production mondiale estimée de bentonite et d'autres argiles de type smectite était de 11,25 million tonnes en 2000 ; celle du kaolin, de plus de 50 million tonnes et celle de la bentonite était de quelque 10,3 million tonnes. Au Canada, les principaux gisements de bentonite se trouvent essentiellement dans l'Ouest, notamment au Manitoba, au Saskatchewan et en Alberta. Ceux découverts en Ontario et au Québec ne sont pas considérés comme économiquement exploitables (Ministère de l'environnement du Canada, 2004).

1.3.4.2 Structure de la montmorillonite

La structure de la montmorillonite a été définie par U. Hofman, K. Endel et D. Wilm. Ils ont déduit la structure des feuillets de la montmorillonite sur la base de sa similarité avec le pyrophyllite (Theng, 1979). La montmorillonite est une argile de type smectite constituée d'un empilement de feuillets unitaires. Ces feuillets sont constitués d'une couche octaédrique d'aluminium emprisonnée entre deux couches tétraédriques de silice (structure: T.O.T. ou 2:1) selon la représentation schématique suivante :

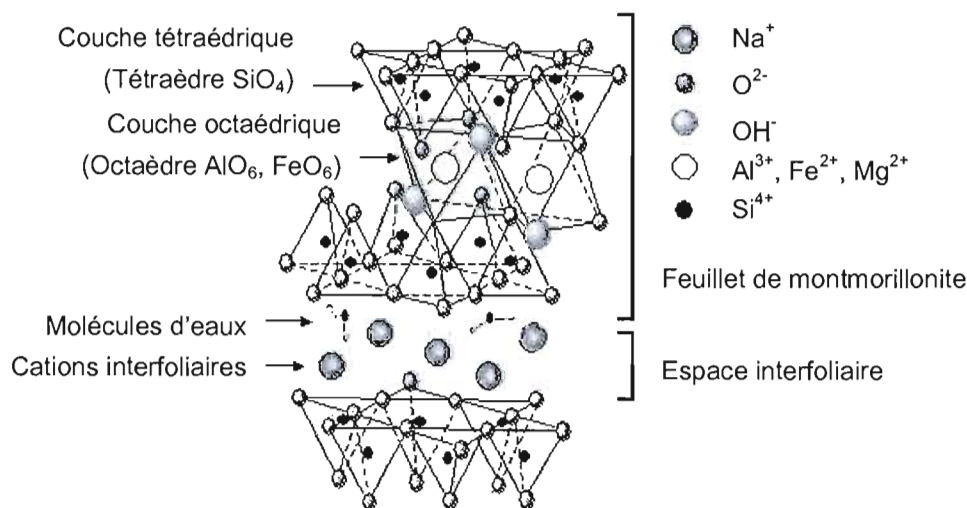


Figure 1.4 : Structure et composition chimique des feuillets de montmorillonite.

Une partie des ions Al^{3+} de la couche octaédrique est remplacée par Mg^{2+} ou Fe^{2+} qui ont une charge inférieure. Ceci implique, pour que le cristal soit neutre, une adjonction correspondante de cations comme le sodium.

La montmorillonite, qui forme des cristaux de deux microns de diamètre ou moins (Lipatov, 1988), a comme formule structurale idéale :



L'eau dans la montmorillonite existe sous différentes formes. *L'eau adsorbée* qui est attachée à la montmorillonite par des attractions faibles. Ces molécules d'eau se trouvent à la surface de la montmorillonite dans les sites défectueux ou sur les bordures des liaisons rompues de la structure de silicate. Ce type d'eau se trouve, en général, en faibles quantités et peut être éliminé après chauffage à 80-90°C. *L'eau liée* qui est associée en structure géométrique autour d'un cation. Elle se trouve entre les feuillets de la smectite et elle peut être éliminée après chauffage à 100-200°C. *L'eau cristalline* qui se trouve à l'intérieur des feuillets sous forme (OH). Elle est fortement liée à la structure et une température de plus de 500°C est nécessaire pour l'éliminer (Klug et Alexander 1967).

1.3.4.3 Propriétés de la montmorillonite

La montmorillonite représente un groupe de matériaux très intéressant puisqu'elle permet de limiter les mouvements des contaminants dans la nature grâce à ses propriétés d'adsorption (Young *et al.* 1999). Elle peut aussi, selon Alvarez *et al.* (1988), fixer les ADN dans la nature et les protéger contre la biodégradabilité. Ceci présente un intérêt archéologique et anthropologique certain pour la conservation des « anciens » ADN.

Les substitutions isomorphiques dans la partie cristalline de la montmorillonite sont à l'origine de la charge négative à la surface des feuillets. Cette charge négative, appelée charge permanente, permet à la

montmorillonite d'échanger des cations (capacité d'échange cationique, CEC) et d'adsorber des molécules d'eau (capacité de gonflement).

La montmorillonite a plusieurs autres caractéristiques intéressantes qui peuvent être résumées par sa grande surface spécifique, son coût modéré et son état colloïdal.

Capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique de la montmorillonite est sa capacité à échanger des cations par d'autres présents dans une solution. Marshall en 1935 a montré l'importance de la structure réticulaire de la montmorillonite dans sa capacité d'échanges. Dans les pyrophyllites, les unités réticulaires sont simplement empilées les unes sur les autres et il n'y a pas de possibilités d'échanges. Par contre, lorsque ces unités sont séparées par des espaces plus ou moins larges contenant de l'eau et des cations échangeables, le phénomène devient possible (Déribéré et Esme, 1951).

La capacité d'adsorption de la surface de la montmorillonite dépend largement des dimensions des particules, des liaisons rompues et des défauts présents. Cette capacité augmente avec la diminution de la grandeur des particules. La capacité d'échange interne est plus intéressante parce qu'elle reflète le déficit de charge dans la structure des feuillets et la capacité d'adsorption des argiles. La capacité d'échange est la somme du nombre d'ions absorbés entre les feuillets de la structure de l'argile et de ceux adsorbés sur la surface externe (Klug et Alexander, 1967). Cette capacité se trouve typiquement dans un intervalle de 70 à 160 meq/100 g. Elle permet, étant donné la grande surface de la montmorillonite, de fixer très efficacement les cations des métaux lourds, des cations organiques et quelques hydrocarbures.

Propriété de gonflement des argiles

L'une des propriétés les plus remarquables de la bentonite est sa faculté de gonfler considérablement dans l'eau pour former des masses visqueuses et gélatineuses. Pour qu'une argile soit vraiment une bentonite au sens commercial du terme, elle doit gonfler au moins cinq fois l'équivalent de son volume au contact de l'eau. Il est admis que le gonflement des montmorillonites est principalement dû au fait que l'absorption de l'eau par la structure de la molécule s'effectue entre les feuillets et écarte les uns des autres.

L'adsorption de l'eau est une réaction exothermique qui implique la formation de liaisons d'hydrogène entre les molécules d'eau et les groupements hydroxyles de la montmorillonite et l'hydratation des cations échangeables (El-Batouti, Sadek et Assaad, 2003). Le gonflement de la montmorillonite est un processus réversible. Autrement dit, la montmorillonite peut être séchée et gonflée à nouveau autant de fois que l'on voudra sans que ses propriétés soient modifiées, pourvu que l'eau utilisée soit pure et que le séchage n'ait pas été fait à une température élevée (Dérivé et Esme, 1951).

État colloïdal

Conformément aux lois physiques classiques, la grande stabilité des suspensions colloïdales de la montmorillonite est due, tout d'abord, à l'extrême finesse de ses particules, et aussi à l'importance relative de sa charge négative. En effet, les particules de bentonite sont dotées de charges électriques négatives importantes. En conséquence, elles se repoussent les unes des autres lorsque elles flottent dans l'eau et demeurent en mouvement constant, ce qu'on appelle le mouvement brownien.

La montmorillonite en poudre sèche ou sous forme brute naturelle également sèche est inerte vis-à-vis des matériaux entrant en contact avec elle. Il n'en est pas de même pour la montmorillonite qui entre en contact avec l'eau

distillée ou non tamponnée, puisqu'elle donne un milieu légèrement alcalin (Dérivé et Esme, 1951).

1.3.4.4 Applications de la montmorillonite

Dès le début des premières civilisations, la montmorillonite a été utilisée pour la fabrication de céramiques ou comme matériau de construction. Plus tard, elle fut également utilisée dans la clarification des vins (Klug et Alexander, 1967). Actuellement, elle est utilisée dans de nombreux domaines, dont la catalyse, la cosmétique, les industries pharmaceutiques, l'épuration et la clarification des eaux, comme aide-coagulant avec des sels minéraux.

1.4 Le processus de coagulation-floculation

1.4.1 Définition de la coagulation-floculation

Le terme colloïde est proposé par Thomas Graham en 1861. Il provient des mots grecque *κολλα* (Kolla) qui signifie *colle*, et *Εἶδω* (eido) ou *Εἶδομαι* (eidomei) qui signifie *comme*.

Lorsque la montmorillonite est dispersée dans l'eau, les ions échangeables s'hydratent. Et, selon leur degré d'hydratation, ils vont se dissocier à une certaine distance de la surface de la particule en développant une double couche électrique, formant ainsi une micelle colloïdale.

Les contre-ions des particules de montmorillonite peuvent être remplacés par des ions de la solution aqueuse. Ces réactions d'échange dépendent de plusieurs paramètres comme la valence, le degré d'hydratation et le rayon ionique des ions échangés (Sridharan et Jayadeva, 1980).

La coagulation et la floculation se définissent ainsi.

Coagulation :

Processus comportant, en premier lieu, la déstabilisation d'une suspension colloïdale, et, en second lieu, l'agrégation des particules en petits amas, ou flocons, sous agitation et sous l'action du mouvement brownien.

Floculation :

Processus de grossissement et d'uniformisation des flocons sous l'influence d'un brassage modéré (Beaudry, 1984).

1.4.2 Stabilité des systèmes colloïdaux

Force d'attraction-répulsion

Les suspensions colloïdales sont souvent stables pendant de longues périodes parce que leurs particules sont chargées positivement ou négativement, et qu'elles se repoussent mutuellement par des forces de répulsion électrostatique. Il existe également des forces d'attraction moléculaires qui favorisent le rapprochement des particules dispersées. Lorsque deux particules entrent en contact, elles s'agglomèrent en un flocon stable qui se comporte comme une particule unique. La figure 1.5 montre la force d'attraction et la force de répulsion qui s'exercent à une distance (r) entre deux particules colloïdales.

Double couche

Lorsqu'une particule colloïdale est suspendue dans un milieu polaire qui contient des ions, elle attire électrostatiquement des ions de charge opposée. Il s'ensuit qu'aux abords de la particule chargée, les charges électriques portées par des ions se répartissent en deux couches, comme illustré par la figure 1.6.

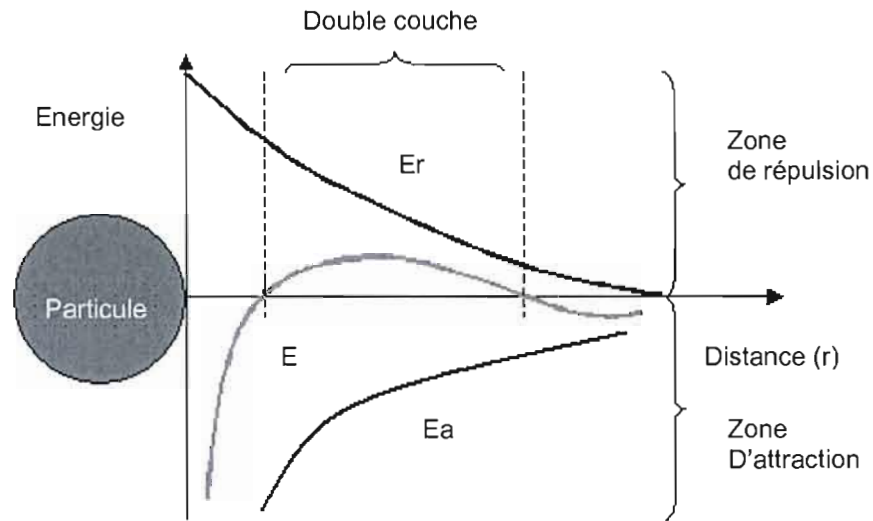


Figure 1.5 : Effet de la distance entre deux particules colloïdales sur la force de répulsion électrostatique (E_r), la force d'attraction moléculaire (E_a) et la force résultante (E). (Adaptée de Desjardins, 1988.)

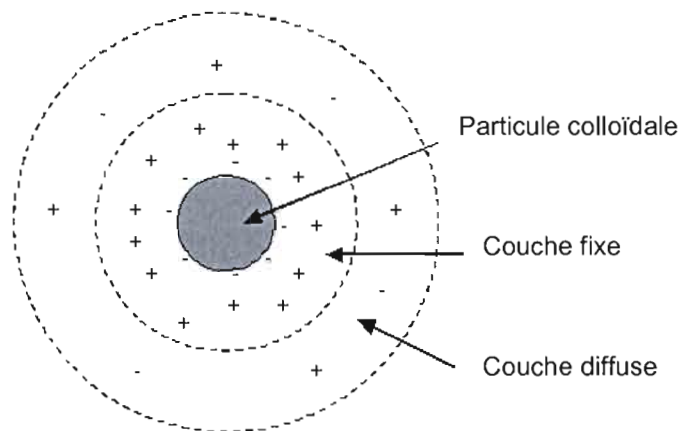


Figure 1.6 : Double couche d'une particule colloïdale. (Adaptée de Bechac et al., 1984.)

Les différentes espèces présentes dans la solution se rencontrent dans l'ordre suivant :

- la particule, souvent chargée négativement dans la nature ;
- une couche fixe d'ions de signe contraire (couche de STERN) ;

- une couche diffuse de contre-ions, se raréfiant avec la distance, déformable et mobile (couche de GOUY) ;
- la masse du liquide environnant.

Dans la couche fixe de STERN, le potentiel décroît linéairement, puisque les ions y sont empilés uniformément. Dans la couche diffuse de GOUY, la décroissance du potentiel suit la loi de Poisson. Et entre les deux couches règne le potentiel de STERN (Montgomery, 1977).

1.4.3 Le processus de coagulation

Lors du processus complexe de coagulation, il s'agit de déstabiliser les particules colloïdales et à provoquer leur agglutination pour en faire des flocons qui se prêtent à la sédimentation.

Pour vaincre l'énergie d'interaction entre les particules colloïdales, il existe deux possibilités :

- la diminution du potentiel zêta, en ajoutant des réactifs minéraux contenant des cations multivalents qui seront adsorbés au niveau de la surface colloïdale. Il va y avoir donc une neutralisation de charge électrique, appelée généralement coagulation ;
- l'utilisation, comme réactif de floculation, des polymères organiques qui permettent de rassembler les colloïdes non seulement par réduction de charge électrique, mais également par des effets de pontage entre colloïdes. Ces réactifs macromoléculaires agissent à la manière d'un filet dans lequel sont emprisonnées les particules. C'est, en général, à cette forme de déstabilisation qu'on réserve le terme floculation, le terme coagulation étant employé essentiellement pour caractériser une déstabilisation des particules colloïdales par réduction de charge.

On distingue ainsi quatre mécanismes de base pour la déstabilisation des particules colloïdales (Benefield, Judkins et Weand 1982 ; Desjardins, 1988) :

- compression de la double couche (coagulation électrostatique) ;
- adsorption et neutralisation des charges ;
- emprisonnement des particules dans un précipité ;
- adsorption et pontage.

Compression de la double couche (coagulation électrostatique)

Lorsqu'un électrolyte est ajouté à une dispersion colloïdale, la charge de la surface ne change pas si la charge est causée par une imperfection du cristal comme dans le cas des particules d'argile. Toutefois, l'addition de l'électrolyte va augmenter la densité de charge dans la couche diffuse en favorisant sa contraction. L'effet de cette contraction consiste à changer la distribution des forces répulsives de la double couche au sein du colloïde, entraînant une réduction de la surface potentielle avec l'augmentation de la concentration de l'électrolyte, ce qui permet aux forces attractives de van der Waal's de devenir plus dominantes, favorisant ainsi l'agrégation des particules.

À une concentration d'électrolyte élevée la force de répulsion disparaît et l'agglomération des particules se fait rapidement. Mais, aucune restabilisation des particules due à une inversion de charges ne devrait apparaître après ajout d'un surplus de coagulant (Benefield, Judkins et Weand, 1982).

Adsorption et neutralisation des charges

Certaines espèces chimiques sont capables d'adsorber sur la surface des particules colloïdales. Si l'espèce adsorbée porte une charge opposée à celle des colloïdes, une telle adsorption provoque une réduction de la surface potentielle et une déstabilisation des particules colloïdales. La réduction de la charge de surface par adsorption a un mécanisme très différent de celui de la réduction par compression de la double couche. La déstabilisation par

adsorption diffère de la déstabilisation par compression de la double couche en trois points principaux.

Premièrement, les espèces adsorbables sont capables de déstabiliser les colloïdes à un dosage beaucoup plus faible que les espèces non adsorbables. Deuxièmement, la déstabilisation par adsorption est stœchiométrique. La quantité de l'électrolyte nécessaire pour la coagulation par compression de double couche n'est pas stœchiométrique et elle est pratiquement indépendante de la concentration du colloïde.

Troisièmement, il est possible qu'une surdose d'une espèce adsorbable cause une restabilisation par inversement de charge des particules colloïdales. Le fait que les ions peuvent être adsorbés au-delà du point de neutralisation de charge jusqu'à un inversement de charge peut être expliqué par une prédominance des interactions chimiques sur les effets de répulsion électrostatique dans certains cas (Benefield, Judkins et Weand, 1982).

Emprisonnement des particules dans un précipité

Dans ce cas, la déstabilisation des suspensions se fait selon un processus d'emprisonnement et d'entraînement des particules dans un précipité (sweep coagulation) (Benefield, Judkins et Weand, 1982). Ce processus n'est plus stœchiométrique et ne dépend plus de la charge du coagulant (Edeline, 1992).

Adsorption et pontage

Plusieurs composés naturels comme l'amidon, la cellulose, les polysaccharides et les protéines, ainsi qu'une large variété de polymères synthétiques sont connus pour leurs propriétés coagulantes. Ces produits sont caractérisés par leur grande masse moléculaire et, de plus, ont de multiples charges électriques tout au long de leurs chaînes d'atomes (Benefield, Judkins et Weand, 1982).

La recherche a montré que les polymères, qu'ils soient cationiques ou anioniques, sont tous les deux capables de déstabiliser les particules colloïdales chargées négativement. Cependant, ni le modèle de la compression de la *double couche* ni le modèle de la *neutralisation de charge* ne peuvent être utilisés pour expliquer ces résultats. Ruehrwein et Ward (1952), et LaMer et Healy (1963) ont développé une théorie des ponts chimiques qui est valable pour expliquer le comportement observé de ces composés polymériques.

Les molécules des polymères, très longues, contiennent des groupes chimiques qui peuvent adsorber des particules colloïdales à une de ses extrémités, alors que d'autres sites sont libres pour adsorber d'autres particules. Dans ce cas, le phénomène est décrit par la formation des *ponts* entre les particules colloïdales par l'intermédiaire des molécules des polymères. Il peut y avoir restabilisation de la suspension ; dans ces conditions, les sites libres de plusieurs molécules de polymères s'accrochent à une même particule colloïdale. D'après Benefield, Judkins et Weand (1982), la fixation des polymères sur la particule peut résulter d'une attraction coulombienne, des liaisons d'hydrogène, des forces de van der Waals ou d'échanges d'ions.

1.4.4 Le processus de floculation

Après avoir été déstabilisées, les particules colloïdales ont tendance à s'agglomérer lorsqu'elles entrent en contact les unes avec les autres. La floculation a justement pour but d'augmenter la probabilité des contacts entre les particules. Pour mieux illustrer ceci, la figure 1.7 résume les différents phénomènes de la coagulation-floculation produits par un polymère (Teramoto, 1993).

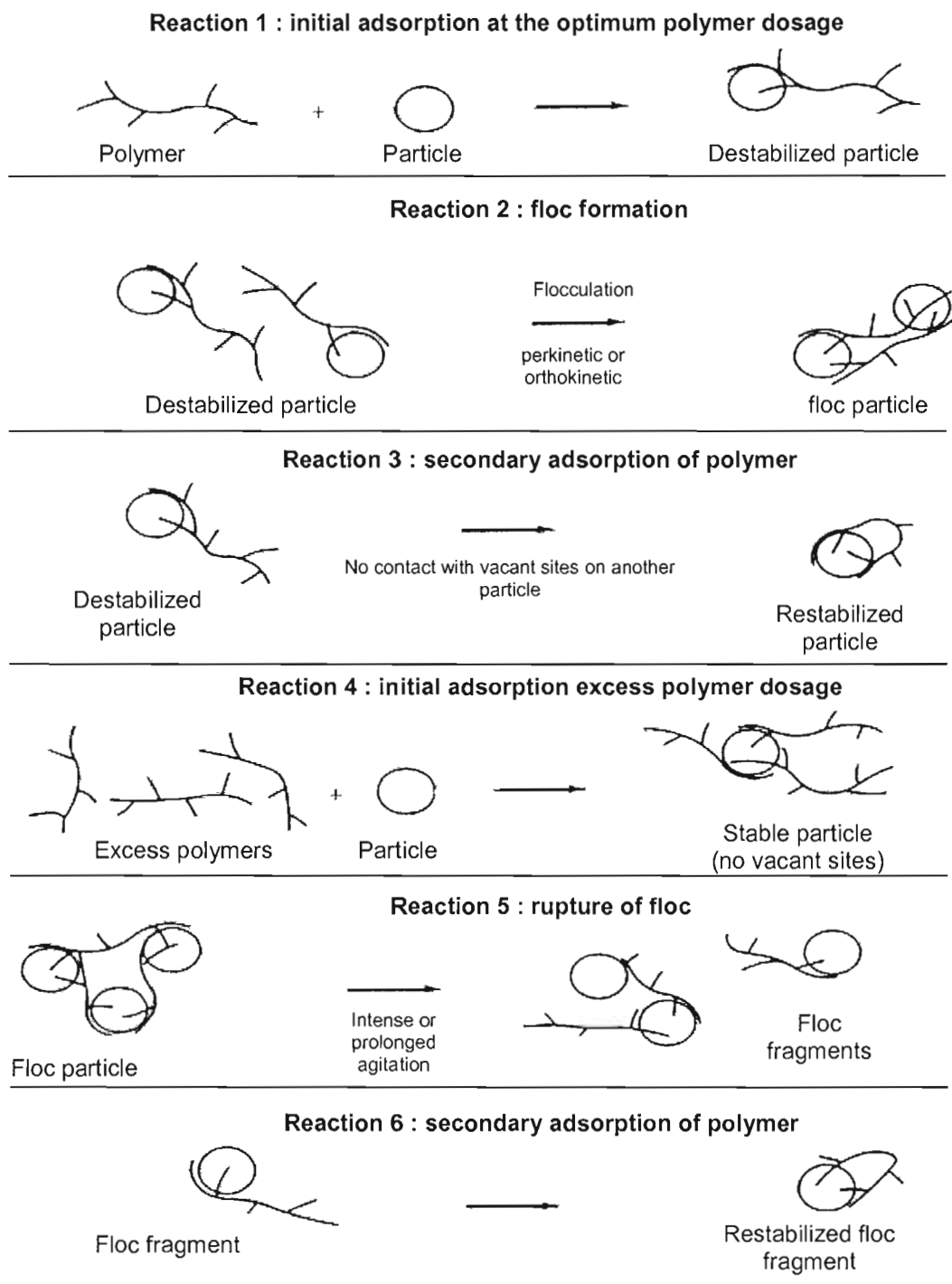


Figure 1.7 : Différents phénomènes de coagulation-floculation produits par un polymère. (Tirée de Teramoto, 1993.)

La théorie des ponts chimiques propose que la molécule de polymère soit attachée à la particule colloïdale par un ou plusieurs sites comme c'est représenté dans la réaction 1 de la figure 1.7. L'attachement résulte d'une attraction coulombienne si le polymère et la particule ont des charges opposées, ou d'un échange des ions, liaisons d'hydrogène, ou des forces de van der Waal's s'ils ont des charges de même signe (Benefield, Judkins et Weand, 1982). La queue du polymère adsorbé peut s'étaler dans la solution et se lier à un site vacant d'une autre particule formant ainsi un pont chimique comme représenté dans la réaction 2. Cette action de pontage a pour résultat la formation de flocons ayant tendance à se décanter. Si l'extension du polymère dans la solution ne réussit pas à entrer en contact avec une autre particule, il est possible qu'elle se replie sur la même particule, ce qui restabilise cette dernière comme c'est montré dans la réaction 3.

Une coagulation inefficace peut résulter d'une surdose de polymère au système ou d'une longue agitation intense. Si un excès de polymère est ajouté, la chaîne peut saturer les surfaces des particules colloïdales.

Ainsi, il ne reste plus des sites disponibles pour la formation des ponts de polymères comme montré dans la réaction 4. Ceci restabilise les particules et cette restabilisation peut être accompagnée ou non d'une inversion de charge. Une agitation intense ou prolongée peut détruire les ponts déjà établis, entraînant une restabilisation selon les réactions 5 et 6 (Benefield, Judkins et Weand, 1982).

1.4.5 Adsorption et coagulation-floculation par le chitosane et par la montmorillonite

Plusieurs chercheurs ont étudié les propriétés d'adsorption et de coagulation du chitosane et de montmorillonite. Un résumé des principales études qui touchent à ce sujet sera présenté.

Yang et Zall (1984) ont rapporté que les particules de chitosane ont la meilleure capacité de complexation parmi plusieurs autres produits naturels obtenus à partir de déchets des industries de pêche. Jansson-Charrier *et al.* (1995) ont trouvé que le chitosane est un adsorbant efficace pour le vanadium (IV) et que le pH, la grandeur des particules du chitosane et la concentration initiale du métal jouent un rôle important dans la performance de l'adsorption. Une comparaison entre le chitosane, Dowex A-1 et Zerolit 225 a été effectuée par Wan ngah et Isa (1998). Cette comparaison a montré que le chitosane a la meilleure capacité, parmi ces trois produits, à fixer le cuivre. Le chitosane a été utilisé par Lasko et Hurst (1999) pour enlever l'argent d'un effluent d'eau usée industrielle. Les résultats qu'ils ont obtenus montrent que la capacité d'enlèvement est de 42 mg Ag/g chitosane. Wu, Tseng et Juang (1999) ont étudié l'adsorption du cuivre, en absence et en présence des agents chélatants, sur le chitosane. Une efficacité importante dans la fixation du cuivre, qui est conforme à l'isotherme de Langmuir, a été observée. La présence des agents chélatants dans le milieu avait pour effet une diminution de la quantité du cuivre fixée. L'adsorption dans un système individuel de Cu^{2+} , Ni^{2+} et Zn^{2+} , et l'adsorption compétitive dans un système binaire et ternaire sur le glutaraldehyde chitosane ont été étudiées par Juang et Shao (2002). Ils ont conclu que l'affinité du chitosane modifié est plus grande pour le cuivre que pour le zinc et le nickel. Kosyakov *et al.* (2003) se sont servi du chitosane comme flocculant pour la désactivation de déchets liquides radioactifs contenant du cobalt, manganèse, strontium, césium et plutonium. Leurs résultats ont montré que le chitosane peut être considéré comme un puissant agent de décontamination. Mitsuhashi et Tanibe (1993) ont rapporté que le chitosane est un excellent aide-coagulant dans le traitement des eaux potables, car il est biodégradable, non toxique et il produit moins de boue que ne le fait l'alun utilisé dans les mêmes conditions. De leur côté No et Meyers (1989) ont utilisé le chitosane comme coagulant pour éliminer les matières organiques d'un effluent d'aliments transformés (langouste). Une réduction de turbidité de 83% a été

observée à un pH 6,0 en utilisant 150 mg/L chitosane. Kawamura, Jun *et al.* (1994) ont trouvé que le chitosane est un coagulant efficace pour récupérer l'assise protéique des eaux usées de tofu. La turbidité a été réduite de 97% par traitement avec 300 mg/L de chitosane à pH 5,8. Savant et Torres (2000) ont montré que le chitosane modifié peut être utilisé comme coagulant-floculant dans le traitement d'un lactosérum. À leur tour Divakaran et Pillai (2002) ont utilisé le chitosane dans la coagulation-floculation des algues d'eaux douces et d'eaux salées. Ils ont conclu que le chitosane joue le rôle d'un coagulant-floculant très efficace et que son efficacité dépend fortement du pH de la solution. Pan *et al.* (1999) ont trouvé qu'un remplacement partiel du chlorure de polyaluminium par le chitosane améliore le rendement de la coagulation-floculation des particules colloïdales dans l'eau. Selon la recherche menée par Bratskaya *et al.* (2002) le chitosane a montré une meilleure efficacité dans la floculation des substances humiques comparée à celle obtenue avec le polyacrylamide.

La montmorillonite peut être utilisée comme adjuvant pour accélérer la floculation ou améliorer la consistance et la densité de flocons. Les eaux de faible turbidité sont difficiles à traiter par coagulation même quand les paramètres physicochimiques (pH, dosages, etc.) sont à des niveaux optimaux. Dans un tel cas, l'addition d'argile, plus particulièrement la bentonite, est souvent bénéfique (Beaudry, 1984). Barbier, Duc et Petit-Ramel (2000) ont étudié l'adsorption du plomb et du cadmium sur la montmorillonite. Ils ont trouvé que quel que soit le pH du milieu, la montmorillonite a plus d'affinité pour le plomb que pour le cadmium. Les résultats obtenus par Abollino *et al.* (2003) ont montré que la montmorillonite est un adsorbant efficace des métaux lourds suivants : Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb et Zn et que l'adsorption est relativement influencée par le pH du milieu et par la présence d'agents chélatants dans le milieu. Jiang, Zeng et Pearce (2004) ont évalué l'efficacité de montmorillonites modifiées dans le traitement des eaux d'égout. Une comparaison avec le sulfate

d'aluminium et le sulfate ferrique a été effectuée, et montre que la montmorillonite modifiée avec des espèces polymériques Al/Fe a une meilleure efficacité dans la réduction de la turbidité et dans la réduction de la demande chimique en oxygène comparativement au sulfate ferrique et au sulfate d'aluminium.

Cervera, Arnal et de la Guardia (2003) ont évalué l'adsorption du cadmium (II) et du chrome (III) sur le chitosane et sur l'alumine, et la décontamination d'une eau usée contenant de métaux lourds. Ils ont trouvé que le chitosane a une capacité de rétention relativement plus élevée que celle de l'alumine.

Chen, Chen et Wu (2003) ont étudié la floculation de la bentonite par le chitosane. Ils ont trouvé que la masse moléculaire du chitosane joue un rôle plus important que le DDA dans la floculation. Ils ont trouvé aussi que la floculation de bentonite par le chitosane a lieu par pontage interparticulaires plutôt que par neutralisation de charge.

CHAPITRE II

MÉTHODOLOGIE

Cette partie présente les produits et le matériel utilisés, l'obtention et la caractérisation du chitosane, la modification et la caractérisation de la bentonite, les étapes suivies dans l'élimination des cations métalliques et de la turbidité, et enfin les méthodes d'analyse utilisées.

2.1 Produits et matériel utilisés

Les produits et le matériel utilisés durant cette recherche sont résumés dans les tableaux 2.1 et 2.2.

Tableau 2.1 : Liste des instruments utilisés et de leurs fournisseurs

Instrument	Modèle	Fournisseur
Agitateur magnétique	115	Fisher Scientific
Barreau aimanté	Octagonal (8 x 16mm)	Fisher Scientific
Centrifugeuse	J2-21M	Beckmann
Conductimètre	1033	Accumet
Diffraction de rayons X	D5000	Siemens
Four	1305U	VWR
Lyophilisateur	480B10-1	CPC Instrument
pH/ion-mètre	925	Accumet
Spectrophotomètre d'absorption atomique	AA-1475	Varian
Spectrophotomètre FTIR	MB100	BOMEM-GRAMS
Turbidimètre	DRT-100B	HF Scientific
UV-visible spectrophotomètre	Cary 1E	Varian

Tableau 2.2 : Liste des produits chimiques utilisés et leurs fournisseurs

Produit	Fournisseur
Acide acétique (2%)	Fisher Scientific
Acide chlorhydrique 0,1 N	Aldrich
Acide chlorhydrique concentré	Fisher Scientific
Acide nitrique concentré	Fisher Scientific
Bentonite	Aldrich
Chitosane	Obtenu au laboratoire*
Chlorure hexahydraté de cobalt	Fisher Scientific
Chlorure hexahydraté de nickel	Fisher Scientific
Chlorure bihydraté de cuivre	Fisher Scientific
Chlorure de sodium	Fisher Scientific
Chlorure de potassium	Fisher Scientific
Chlorure hexahydraté de magnésium	Fisher Scientific
Chlorure hexahydraté de calcium	Fisher Scientific
Ethanol 90%	Aldrich
Ethyl ether anhydre	Fisher Scientific
Hydroxyde de sodium en pastille et 0,1 N	Fisher Scientific
Nitrate d'argent	Aldrich
phosphate monobasique de potassium	Aldrich
Solutions standard de Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} et Na^+ pour le spectrophotomètre d'absorption atomique	Fisher Scientific
Solutions tampons	Aldrich

*La méthode d'obtention est décrite à la section 3.1.

2.2 Protocole expérimental

Les méthodes expérimentales d'obtention du chitosane et de modification de la bentonite ainsi que les essais d'élimination des cations métalliques et de la turbidité sont décrits dans cette section. Ces essais ont tous été effectués dans l'eau distillée et à température ambiante (20-25°C) et les essais d'adsorption et de coagulation-floculation ont été effectués sur des échantillons de 50 mL de volume.

2.2.1 Obtention du chitosane

Deux étapes ont été nécessaires pour obtenir le chitosane, soient l'obtention de la chitine à partir des carapaces des crevettes et ensuite l'obtention du chitosane à partir de la chitine. Cette méthode d'obtention du chitosane, qui est tirée de Muzzarelli (1973) et de Onsoyen et Skaugrud (1999) passe par les opérations suivantes.

Obtention de la chitine :

- lavage, séchage et broyage des carapaces ;
- traitement de 100 g des carapaces avec 1 L de l'hydroxyde de sodium (10%) dans un bain-marie pendant environ 4h ;
- lavage, filtration des résidus et attaque avec 1 L de l'acide chlorhydrique 2N pendant 5h ;
- filtration et lavage de la chitine avec de l'eau, de l'éthanol et de l'éther ;
- séchage de la chitine dans le four à 40°C.

Obtention du chitosane :

- traitement de la chitine avec de l'hydroxyde de sodium (50%) dans un bain-marie pendant environ 3h ;
- filtration et lavage du chitosane jusqu'à pH neutre ;
- lyophilisation du chitosane.

Le chitosane ainsi obtenu est purifié par la méthode suivante. Une solution 1% de chitosane est préparée dans l'acide acétique 2%. Cette solution est centrifugée à une vitesse de 14 000 tpm durant 30 min afin d'en éliminer les particules insolubles. Le chitosane est précipité, sous agitation vigoureuse de la solution, par addition d'une solution de NaOH 0,1 N, puis lavé plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à élimination de toute trace de NaOH. Enfin, le chitosane est lyophilisé et conservé à température ambiante.

2.2.2 Caractérisation du chitosane

Le chitosane obtenu a été caractérisé par les méthodes suivantes :

- spectroscopie UV-visible ;
- spectroscopie FTIR ;
- dosage conductimétrique ;
- dosage pH-métrie.

Caractérisation par UV-visible

Une solution de chitosane de 1% a été préparée dans une solution d'acide acétique de 2%. Ensuite, un échantillon de cette solution a été balayé par un spectre UV-visible de 200-800 nm par le spectrophotomètre UV-visible. Le trajet optique de la cellule utilisée est de 1 cm.

Caractérisation par FTIR

Les spectres infrarouges ont été obtenus en effectuant 32 balayages de l'échantillon du chitosane ou de la chitine dans des pastilles de KBr (1 mg chitosane (chitine)/100 mg KBr). L'échantillon a été porté à 40°C pour une durée de 24 h avant de prendre le spectre par le spectrophotomètre infrarouge à transformée Fourier.

Caractérisation par dosage conductimétrique

Le dosage conductimétrique a été effectué dans le but de déterminer le DDA du chitosane. Il a été effectué suivant deux méthodes.

- Dosage basique qui comporte les étapes suivantes :
 - solubilisation de 150 mg de chitosane dans 10 mL de HCl 0,1 N ;
 - après solubilisation, ajustement du volume de la solution à 200 mL avec de l'eau distillée ;

- titrage de la solution de chitosane, tout en l'agitant, avec une solution de NaOH de 0,1 N ;
 - mesure de la conductivité de la solution après chaque ajout de NaOH.
- Dosage acide qui comporte les étapes suivantes :
- disperser 150 mg de chitosane dans 200 mL d'eau distillée ;
 - titrer le mélange, tout en l'agitant, avec une solution de HCl 0,1 N jusqu'à dépasser le point de solubilisation complète du chitosane ;
 - mesurer la conductivité de la solution après chaque ajout de HCl.

Caractérisation par dosage pH-métrique

Le dosage pH-métrique a permis de déterminer le pKa et le DDA du chitosane. Il se déroule selon les étapes suivantes :

- solubilisation de 135 mg de chitosane dans 10 mL de HCl 0,1 N ;
- ajustement le volume de la solution à 200 mL avec de l'eau distillée ;
- titrage de la solution, en l'agitant, avec une solution de NaOH 0,05 N ;
- mesurer du pH de la solution après chaque ajout de NaOH.

2.2.3 Modification de la bentonite

La bentonite commerciale (elle sera nommée montmorillonite naturelle ou Mt naturelle dans le reste du mémoire, à cause de sa forte teneur en ce matériaux) a été soumise à des lavages et décantations successifs afin d'éliminer les cendres et le quartz qui précipitent au fond du bécher. Ensuite les cations interfoliaires ont été échangés par des cations à caractère basique afin d'obtenir des montmorillonites monoioniques. Cet échange a été effectué selon la méthode décrite dans Azzouz (1994). Elle consiste à tremper une quarantaine de grammes de montmorillonite dans une solution de sel de 1 L de volume et de concentration 1 M, puis à porter la solution à une température de 70-80°C tout en l'agitant durant une période de 4 à 5 h.

Cette opération a été répétée trois fois après centrifugation et après avoir renouvelé la solution du sel.

En premier lieu, la montmorillonite naturelle est modifiée en forme sodique (Mt(Na)). Ensuite, des montmorillonites dont les cations interfoliaires sont échangés par K^+ , Ca^{2+} et Mg^{2+} sont obtenues à partir de l'échantillon Mt(Na). Les quatre échantillons de montmorillonite homoioniques ainsi obtenus sont les suivants : Mt(Na), Mt(K), Mt(Ca) et Mt(Mg).

Ces échantillons ont été lavés à l'eau distillée et centrifugés dix fois jusqu'à élimination complète du sel en excès. La disparition du sel a été détectée par un test avec du $AgNO_3$. Ensuite, ils ont été séchés au four à $60^\circ C$ durant 24h, puis broyés et conservés à température ambiante.

2.2.4 Caractérisation des échantillons de la montmorillonite

Les divers échantillons de montmorillonite modifié ont été caractérisés par :

- spectroscopie FTIR ;
- diffractométrie de rayons X (DRX) ;
- mesure de la capacité d'échange cationique.

Caractérisation par FTIR

La Mt(K) a été caractérisée par FTIR selon la méthode de Marel et Beutelspacher (1976). L'échantillon contenant la montmorillonite dans la proportion de 1,7 mg de l'échantillon Mt(K) dans 300 mg de KBr a été porté à $120^\circ C$ durant 24 h avant l'analyse et a été balayé 32 fois.

Caractérisation par la diffractométrie de rayons X

La caractérisation par DRX a été effectuée dans le but d'estimer la proportion de montmorillonite dans la bentonite, et de déterminer la distance interfoliaire pour chacun des cinq échantillons suivants : Mt naturelle, Mt(Na), Mt(K), Mt(Ca) et Mt(Mg). L'analyse semi-quantitative de l'échantillon

Mt naturelle par DRX a été effectuée selon la méthode de Cook *et al.* (1975). La préparation des échantillons s'est effectuée comme suit :

- dispersion d'une certaine quantité de montmorillonite dans un contenant d'eau d'environ 15 cm de profondeur ;
- mise au repos de la solution durant une nuit ;
- centrifugation de la suspension qui est formée à majorité de particules de moins de 2 microns ;
- dispersion d'une certaine quantité de la montmorillonite, récupérée après centrifugation, dans une petite quantité d'eau ;
- sédimentation de la montmorillonite ;

Les particules sèches et bien orientées sont maintenant prêtes à être analysées par DRX.

Mesure de la capacité d'échange cationique

La détermination de la CEC a été effectuée de la manière suivante. Une certaine masse de l'échantillon Mt(Na) a été imprégnée dans une solution concentrée de $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Cette solution a été renouvelée trois fois et le pH de la solution a été ajusté à pH 7 par un tampon du phosphate monobasique de potassium. La solution a été récupérée et la quantité de Na^+ relâchée par la montmorillonite a été mesurée par la spectroscopie d'absorption atomique.

2.2.5 Élimination des cations métalliques

Les solutions des cations métalliques ont été préparées à partir des sels de chlorures, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et les quantités de chitosane et de montmorillonite ont été choisies de façon à permettre une élimination presque complète des cations métalliques dans des conditions optimales. Avant leur utilisation, toutes les verreries ont été lavées avec de l'acide chlorhydrique dilué et avec du savon et elles ont été rincées avec de l'eau distillée.

Les essais d'élimination ont été effectués en duplicata dans des tubes à fond conique, puis la solution a été centrifugée avant de prendre les mesures. Cette méthode a pour avantages la réduction du contact de la solution avec le CO_2 , la précipitation simultanée des échantillons et la minimisation du risque de contamination de l'échantillon.

2.2.5.1 Élimination des cations métalliques par le chitosane

Dans les essais réalisés avec le chitosane trois paramètres ont été étudiés :

- **Effet du pH.** Dans ce cas le pH a été ajusté à des valeurs variant entre pH 3,0 et pH 7,4 avec du HCl ou du NaOH. Cent milligrammes de chitosane ont été ajoutés à des solutions contenant le cobalt le nickel ou le cuivre. La concentration initiale de chacun de ces cations a été fixée à 200 ppm ;
- **Effet de la masse du chitosane.** Les essais ont été effectués dans des solutions contenant des quantités de chitosane variant entre 0 et 1000 mg. La concentration de chacun des cations a été fixé à 200 ppm dans une solution contenant à la fois le cobalt, le nickel et le cuivre, tandis que le pH a été fixé à pH 5,5 ;
- **Effet de la concentration des cations métalliques.** Les essais ont été effectués pour chacun des trois cations séparément en utilisant 100 mg de chitosane. Les concentrations des cations ont été variées dans l'intervalle 0-500 ppm et le pH a été fixé à 6,8.

Les essais ont été effectués dans des tubes à fond conique de 50 mL de volume. Les étapes peuvent être résumées comme suit :

- ajout de la masse nécessaire de chitosane à 50 mL de solution de cations métalliques ;
- agitation faible et périodique jusqu'à atteinte de l'équilibre (24h) ;
- centrifugation et séparation de la solution claire (surnageant) ;

- mesure du pH ;
- mesure de la concentration des cations métalliques dans la solution claire par absorption atomique.

2.2.5.2 Élimination des cations métalliques par la montmorillonite

Les étapes des essais effectués sont les mêmes que dans le cas du chitosane. Dans les essais réalisés avec l'échantillon Mt(K) trois paramètres ont été étudiés :

- **Effet du pH.** Dans ce cas le pH a été ajusté à des valeurs variant entre pH 2,5 et pH 7,4 avec du HCl ou du NaOH. Cent milligrammes de l'échantillon Mt(K) ont été ajoutés à des solutions contenant le cobalt le nickel ou le cuivre. La concentration initiale de chacun de ces cations a été fixée à 20 ppm ;
- **Effet de la masse de l'échantillon Mt(K).** Les essais ont été effectués dans des solutions contenant des quantités de l'échantillon Mt(K) variant entre 0 et 700 mg. La concentration de chacun des cations a été fixé à 20 ppm dans une solution contenant à la fois le cobalt, le nickel et le cuivre, tandis que le pH a été fixé à pH 5,5 ;
- **Effet de la concentration des cations métalliques.** Les essais ont été effectués pour chacun des trois cations séparément en utilisant 100 mg de l'échantillon Mt(K). Les concentrations des cations ont été variées dans l'intervalle 0-200 ppm et le pH a été fixé à 6,8.

2.2.5.3 Élimination des cations métalliques par le système chitosane-montmorillonite

Une solution 1% de chitosane dans HCl 0,1 N a été préparée immédiatement avant chaque expérience de coagulation-floculation. Les essais ont été effectués dans des béchers de 100 mL et l'ajustement du pH a été effectué par des solutions de NaOH et de HCl. Le chitosane a été ajouté à la solution qui contient l'échantillon Mt(K) et les cations métalliques, puis le mélange a

été agité pour cinq min à 100 tpm suivi d'une agitation durant 10 min à 30 tpm.

Dans l'étude de l'influence de la concentration du chitosane sur l'élimination de la turbidité et sur l'élimination des cations métalliques, le rapport massique (chitosane/Mt(K)) a été variée de 0 à 8%. La masse de l'échantion Mt(K) dans la solution a été de 100 mg et le pH a été fixé à pH 6,8. La concentration initiale de chacun des cations métalliques dans la solution qui contient un mélange de cations des trois éléments testés a été de 20 ppm. Cent milligrammes de l'échantillon Mt(K) ont été utilisés dans les essais de la modélisation et de l'optimisation de l'élimination des cations métalliques. Les autres conditions expérimentales seront présentées dans le tableau 2.3 de la sous-section 2.3.3 modélisation et optimisation.

Les étapes de la coagulation-floculation suivies peuvent être résumées comme suit :

- ajout d'une suspension contenant 100 mg de l'échantillon Mt(K) à une solution qui contient les cations métalliques. Le volume total du mélange obtenu est de 50 mL ;
- agitation faible et périodique du mélange, pendant 24 h ;
- ajout de la quantité nécessaire de chitosane et ajustement du pH ;
- agitation forte (100 tpm) de la solution pendant 5 min, après l'ajout du chitosane (coagulation) ;
- agitation lente (30 tpm) de la solution pendant 10 min (floculation) ;
- décantation de la solution pour une durée de 10 min ;
- mesure de la turbidité résiduelle ;
- centrifugation et séparation de la solution claire (surnageant) ;
- mesure du pH ;
- mesure de la concentration des cations métalliques dans la solution claire par absorption atomique.

2.2.6 Élimination de la turbidité

Les conditions expérimentales de la modélisation et de l'optimisation pour l'élimination de la turbidité résiduelle dans l'eau distillée chargée de l'échantillon Mt(K) seront présentées dans le tableau 2.3 de la sous-section 2.3.3.

De la même manière que dans la sous-section précédente, le chitosane a été préparé immédiatement avant les essais de la coagulation-floculation qui comportent les étapes suivantes :

- ajout de la suspension de l'échantillon Mt(K) à l'eau distillée. Le volume total du mélange obtenu dans le bécher est de 50 mL ;
- agitation faible et périodique de la solution, pendant 24 h ;
- ajout de la quantité nécessaire de chitosane et ajustement du pH ;
- agitation forte (100 tpm) durant 5 min, après ajout du chitosane (coagulation);
- agitation lente (30 tpm) de la solution pendant 10 min (floculation) ;
- décantation de la solution pour une durée de 10 min ;
- mesure de la turbidité résiduelle ;
- centrifugation et séparation de la solution claire (surnageant) ;
- mesure du pH.

2.3 Méthodes d'analyses

2.3.1 Méthodes de mesure

La concentration des cations métalliques dans les solutions a été déterminée par le spectrophotomètre d'absorption atomique selon les méthodes 3500-Co B, 3500-Cu B et 3500-Ni B du (APHA, AWWA et WEF, 1998). Pour le cobalt, le nickel et le cuivre, une lampe cathodique spécifique et une flamme air-acétylène ont été utilisées. La digestion des échantillons a été effectuée par l'acide nitrique concentré.

La turbidité a été mesurée par un turbidimètre avec une cellule de 2 cm de trajet optique.

2.3.2 Modélisation et optimisation

Un modèle mathématique a été utilisée afin d'étudier l'influence de certains paramètres et de leurs interactions sur la turbidité et sur le taux d'élimination des cations métalliques, mais également, pour déterminer les conditions favorables à une élimination maximale des cations par le système chitosane-montmorillonite.

Le modèle utilisé est le *modèle de surface de réponse* (MSR). C'est une méthode dont l'objectif est de déterminer les conditions opératoires optimales pour un système donné ou bien de déterminer des domaines de variations des paramètres satisfaisant pour les besoins opératoires. Ceci est nécessaire dans le cas où plusieurs paramètres et leurs interactions pourraient influencer la réponse recherchée.

Les principales étapes de cette méthode selon Sado et Sado (2000), sont les suivantes :

- recherches des paramètres et de leurs domaines de variations ;
- modélisation ;
- optimisation.

L'influence de trois paramètres variant à trois niveaux sur la turbidité et sur le taux d'élimination du cobalt, du nickel et du cuivre a été étudiée. Les trois paramètres étudiés sont représentés par les symboles X_1 , X_2 et X_3 , tandis que les trois niveaux sont représentés par les valeurs adimensionnelles -1, 0 et 1. Ces paramètres et leurs niveaux sont récapitulés aux tableaux 2.3 et 2.4.

Tableau 2.3 Paramètres et niveaux de variation dans la réduction de la turbidité de l'eau distillée chargée de l'échantillon Mt(K)

Paramètres et niveaux	Mt(K) (mg) (X_1)	pH (X_2)	rapport massique (chitosane/Mt(K)) (X_3)
Valeur minimale (-1)	50 (105 UTN)*	4,5	0,5
Valeur moyenne (0)	100 (150 UTN)*	5,5	1
Valeur maximale (1)	150 (215 UTN)*	6,5	1,5

*La valeur entre parenthèse correspond à la turbidité initiale

Tableau 2.4 Paramètres et niveaux de variation dans la réduction de la turbidité et l'élimination du cobalt, du nickel et du cuivre dans l'eau distillée chargée de ces trois cations et de l'échantillon Mt(K)

Paramètres et niveaux	rapport massique ($M^{2+}/Mt(K)$) (X_1)	C (M^{2+}) (ppm)	pH (X_2)	rapport massique (chitosane/Mt(K)) (X_2)
Valeur minimale (-1)	1,00	20	4,0	0,25
Valeur moyenne (0)	4,00	80	5,5	5,00
Valeur maximale (1)	7,00	140	7,0	9,75

La modélisation a été réalisée par l'utilisation d'un plan factoriel de type 3^3 . Cette étape, qui nécessite 27 essais expérimentaux, a été appliquée dans les deux cas suivants :

- étude de la variation de la turbidité dans l'eau distillée chargée de l'échantillon Mt(K) ;
- étude de la variation de la turbidité et du taux d'élimination des cations métalliques pour l'eau distillée chargée de ces cations et de l'échantillon Mt(K).

Le calcul nécessaire a été effectué par un logiciel Excel pro. 2003, et les figures tridimensionnelles ont été obtenues par un logiciel MATLAB 7.1. Les formules de calcul et les équations des figures sont données en APPENDICE A et APPENDICE B.

Les paramètres influents X_1 , X_2 et X_3 étant connus, les variations de la réponse y (turbidité résiduelle ou taux d'élimination de chacun des cations) seront représentées en fonction de ces paramètres par la formule suivante d'un modèle polynomial de deuxième degré :

$$y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_{11}X_1^2 + a_{22}X_2^2 + a_{33}X_3^2 + a_{12}X_1X_2 + a_{13}X_1X_3 + a_{23}X_2X_3 + a_{123}X_1X_2X_3$$

L'intérêt d'une telle formule est de permettre de prévoir la réponse dans des conditions opératoire données, est de servir de point de départ à une étude d'optimisation.

Enfin, l'optimisation consiste à trouver l'ensemble des valeurs des variables opératoires qui donne le meilleur résultat. Selon Montgomery (1997), le point optimal peut être un minimum ou un maximum. Ces valeurs sont calculées à partir de la formule de la réponse par les formules qui sont montrées en APPENDICE A.

CHAPITRE III

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Cette partie présente les résultats expérimentaux obtenus au cours de cette recherche, ainsi que les interprétations et discussions portant sur ces résultats et sur les mécanismes mis en jeu. Pour cela, cette partie est divisée en huit sections. Les trois premières portent sur l'obtention et la caractérisation du chitosane ainsi que sur l'étude de la performance du chitosane dans l'élimination des cations métalliques concernés par cette étude (Co^{2+} , Ni^{2+} et Cu^{2+}). Les quatrième, cinquième et sixième sections portent sur la modification et la caractérisation de la montmorillonite ainsi que sur l'étude de la performance de la montmorillonite à éliminer le cobalt, le nickel et le cuivre. La septième section traite de l'efficacité du système chitosane-montmorillonite dans l'élimination des cations métalliques. Dans ce cadre, des essais de modélisation ont été effectués afin de déterminer les conditions favorables à une meilleure élimination de la turbidité et des cations métalliques. La huitième et dernière section traite des interactions entre les différents composés du milieu.

Les objectifs visés par cette série d'expériences sont divisés en trois principaux groupes. Dans un premier temps, la performance du chitosane à fixer le cobalt, le nickel et le cuivre a été étudiée. Ensuite, la performance de la montmorillonite a été évaluée. Le troisième objectif est l'étude de l'effet de la combinaison du chitosane et de la montmorillonite sur l'élimination des cations métalliques et sur la turbidité de la solution.

3.1 Extraction du chitosane

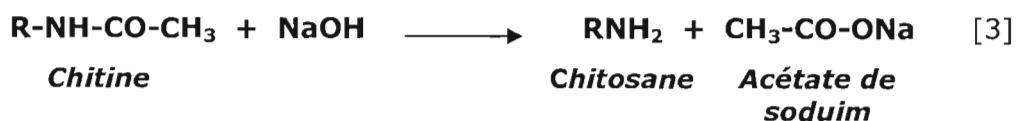
Le chitosane est obtenu par désacétylation de la chitine obtenue, à son tour, à partir de carapaces de crevettes. Plusieurs méthodes sont décrites dans la littérature et dans des articles scientifiques (Muzzarelli, 1973 ; Yang et Zall, 1984 ; Onsoyen et Skaugrud, 1999), mais, généralement, les principales étapes de ces méthodes sont les mêmes. Les étapes suivies pour l'obtention du chitosane sont présentées ci-après.

Les carapaces sont lavées et traitées pendant 4 h avec l'hydroxyde de sodium (10%) dans un bain-marie afin d'éliminer les protéines. Après filtration, le résidu est lavé avec de l'eau distillée, puis attaqué avec de l'acide chlorhydrique 2N afin d'éliminer les minéraux, plus particulièrement le calcaire. Ce dernier réagit avec l'acide, en dégageant du CO₂, selon la réaction suivante :



Le résidu obtenu est lavé avec de l'eau distillée, l'éthanol et l'éther pour éliminer les pigments et les lipides, puis séché afin d'obtenir la chitine. Au cours de cette série de traitements la couleur des carapaces devenait de plus en plus claire. La chitine ainsi préparée est de couleur blanche, et la fraction obtenue représente 60 à 70% en masse de la quantité de carapaces décalcifiées.

Afin de préparer le chitosane à partir de la chitine, cette dernière est traitée avec une solution de NaOH (50%) qui a pour rôle de désacétyler la chitine conformément à la réaction suivante :



Cette étape est répétée deux fois, pour une durée de 3 h chacune et à une température de 100°C, et ce, dans le but d'augmenter le degré de désacétylation. Le chitosane obtenu, de couleur légèrement orangée, représente 85% en masse du produit. La faible réactivité de la chitine dans la réaction de désacétylation est, selon Tolaimate *et al.* (1999), attribuable à l'arrangement trans du groupement acétamide vis-à-vis du groupement -OH (C3) dans le monomère.

Les différentes étapes d'extraction du chitosane à partir de la chitine sont présentées dans la figure 3.1.

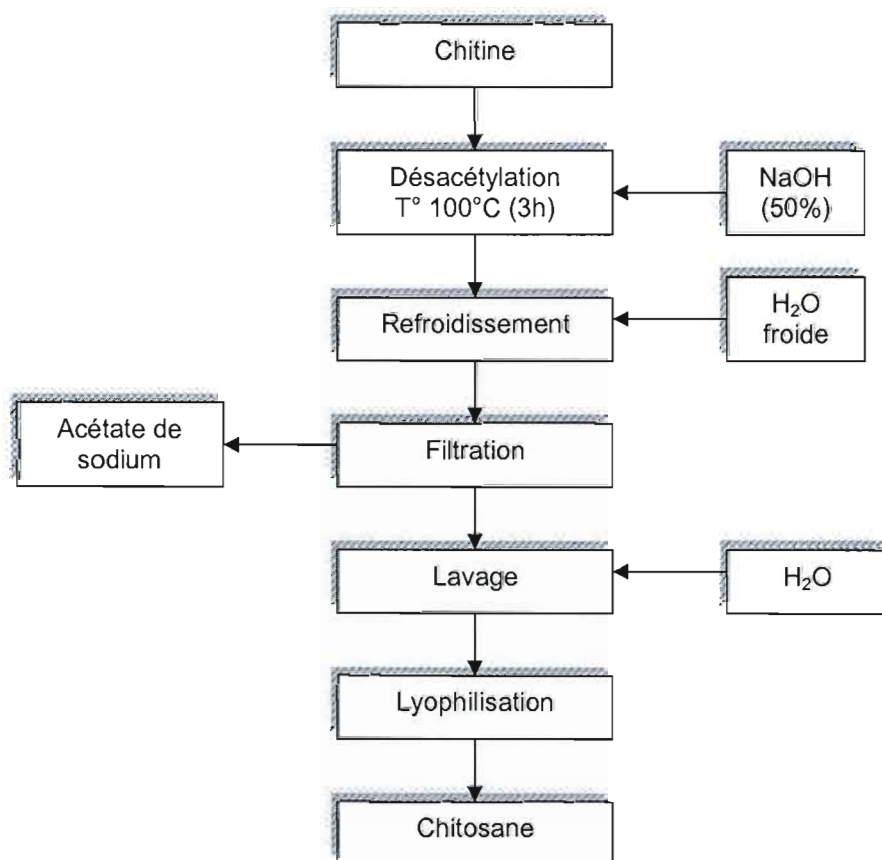


Figure 3.1 : Extraction du chitosane.

La chitine, quant à elle, est obtenue à partir de carapaces de crevettes selon la procédure présentée dans la figure 3.2.

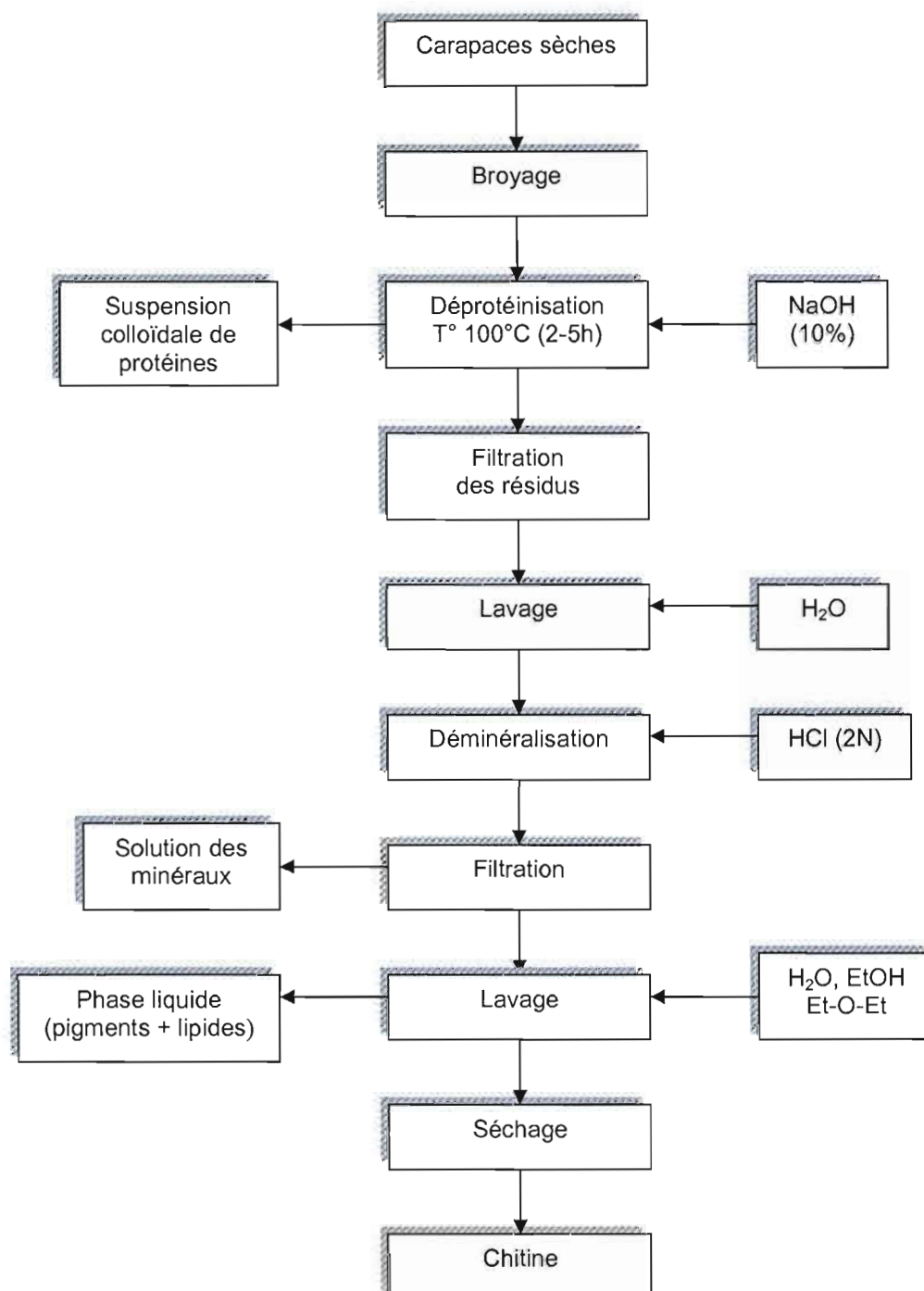


Figure 3.2 : Extraction de la chitine.

3.2 Caractérisation du chitosane

3.2.1 Caractérisation du chitosane par spectroscopie UV-Visible

Le spectre UV-visible montre une bande caractéristique de chitosane à une longueur d'onde de 285-290 nm.

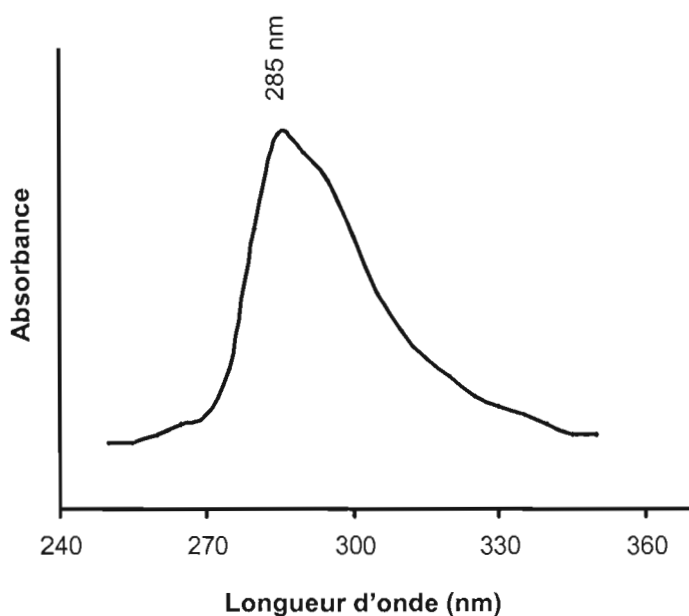


Figure 3.3 : Spectre UV du chitosane, concentration de 1% ; solvant d'acide acétique (2%) ; cellule de 1 cm.

3.2.2 Caractérisation de la chitine et du chitosane par spectroscopie infrarouge

Les spectres obtenus par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier pour la chitine et pour le chitosane, et les bandes principales de ces spectres sont montrés à la figure 3.4 et au tableau 3.1.

Les deux spectres montrent une large bande à $3100-3500\text{ cm}^{-1}$ correspondant aux vibrations d'élongation de $-NH$ et $-OH$ incluant les liaisons d'hydrogène. L'absorbance de cette bande dans le spectre du chitosane diminue en intensité et se déplace vers une fréquence plus élevée. Ceci est

un signe de diminution des liaisons d'hydrogène en raison de l'état amorphe du chitosane.

L'absorbance des pics à 3105 et 3246 cm^{-1} diminue avec l'augmentation du degré de désacétylation. Cette diminution reflète une réduction des liaisons d'hydrogène intermoléculaires $\text{C}(2)\text{NH}\dots\text{O}=\text{C}(7)$ et $\text{C}(6)\text{OH}\dots\text{HOC}(6)$. Ces résultats indiquent que les arrangements antiparallèles des chaînes de chitine se transforment en arrangements parallèles avec l'augmentation du degré de désacétylation (Cho *et al.*, 2000).

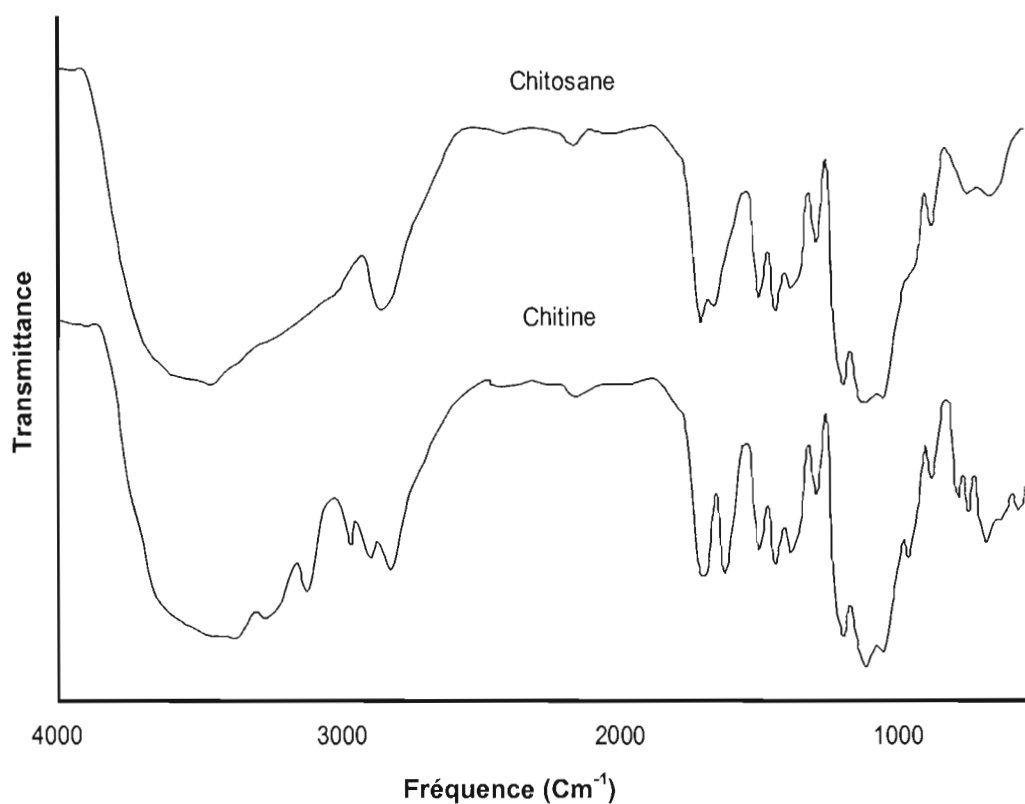


Figure 3.4 : Spectres FTIR de la chitine et du chitosane (1 mg chitosane (chitine)/100 mg KBr).

Tableau 3.1 : Principales bandes des spectres FTIR de la chitine et du chitosane

Bande (cm ⁻¹)	Nature de la vibration ou rotation
500-900	Région sensible à la structure
1028	Vibration d'élongation du C-O-C du cycle glucosidique
1089	Vibration d'élongation du -OH
895 et 1153	Liaison glucosidique β (1 \rightarrow 4)
1254	Vibration de distorsion de -O-H
1423	Déformation symétrique de -CH ₃ et -CH ₂
1557	Amide II
1652	Amide I
523, 741 et 1652	Identifies la chitine
2880 et 2923	Élongation de -CH et -CH ₂
3105	Liaison d'hydrogène intermoléculaire C(2)-NH...O=C(7)
3246	Liaisons d'hydrogène intermoléculaire C(6)-OH...HO-C(6)
3100-3500	Élongation de -NH et -OH, incluant les liaisons d'hydrogènes

La bande principale qui se trouve à 3383 cm⁻¹ dans le spectre de la chitine se déplace à 3441 cm⁻¹ dans le chitosane.

Les absorbances des pics dues aux vibrations d'élongation de -CH et -CH₂ à 2880-2923 cm⁻¹, deviennent plus faibles dans le cas du chitosane.

Deux pics caractéristiques apparaissent à 1557 et 1652 cm⁻¹. Ils sont dus aux vibrations d'élongation du -CONH₂. Ces pics d'amide I et d'amide II sont plus facilement identifiables dans le cas de la chitine, car cette dernière est plus acétylé que le chitosane.

Le spectre de la chitine montre des bandes dans la région 500-900 cm⁻¹ appelée *région sensible à la structure*. L'absence de ces bandes dans le spectre du chitosane reflète le changement de la structure du polysaccharide (Shaojie *et al.*, 2003).

3.2.3 Détermination du degré de désacétylation du chitosane par dosage conductimétrique

Selon Yu *et al.* (1999), le dosage conductimétrique est une méthode fidèle et juste pour déterminer le DDA, excepté pour quelques échantillons qui ont un degré de cristallisation élevé. C'est aussi une méthode simple et peu coûteuse comparée aux autres méthodes d'analyse élémentaire et chromatographique.

Deux méthodes de dosage conductimétrique ont été utilisées dans le présent travail, soient les dosages conductimétrique basique et acide.

Dans la première méthode, le chitosane a été solubilisé dans un excès d'acide chlorhydrique (0,1 N) et ensuite dosé par une solution d'hydroxyde de sodium (0,1 N). La mesure du changement de la conductivité permet de tracer la courbe présentée à la figure 3.5. Cette courbe présente deux points d'inflexion. La différence de volume de NaOH entre ces deux points correspond à la quantité de HCl nécessaire pour dissoudre le chitosane, c'est-à-dire pour transformer les groupements -NH_2 en -NH_3^+ .

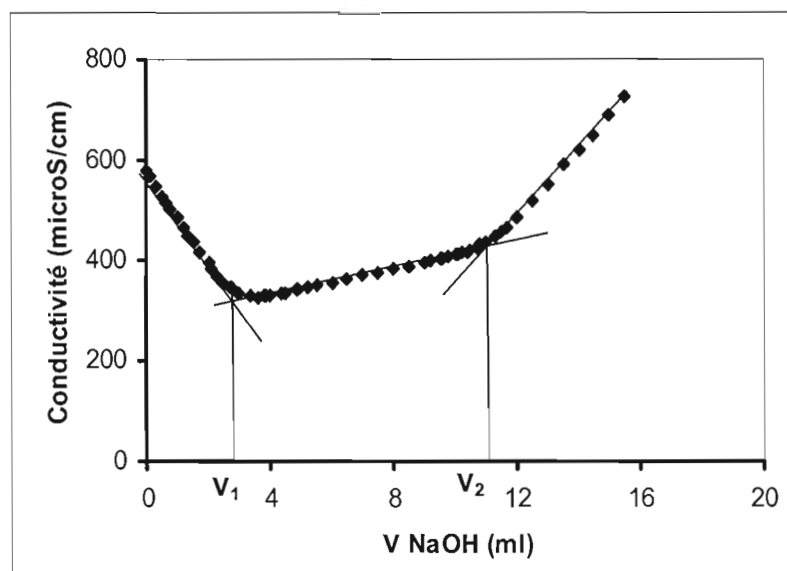


Figure 3.5 : Dosage conductimétrique basique du chitosane, m (chitosane) = 0,15 g ; C (HCl) = 0,1 N ; C (NaOH) = 0,1 N.

Le calcul du DDA se fait selon la formule suivante :

$$\text{DDA} = \frac{203.(V_2 - V_1).N}{m + 42.(V_2 - V_1).N} . 100\% \quad [4]$$

avec :

- N est la normalité de la solution de NaOH (mole/L) ;
- V_2 et V_1 sont les volumes équivalents de NaOH comme présenté dans la figure 3.5 (L) ;
- m est la masse du chitosane (g) ;
- 203 (g/mole) est la masse moléculaire du monomère acétylé ;
- 42 (g/mole) est la différence entre la masse moléculaire du monomère acétylé et la masse moléculaire du monomère désacétylé.

Dans la deuxième méthode, le chitosane lyophilisé a été dispersé dans de l'eau distillée sous forme de particules très fines, puis dosé avec de l'acide chlorhydrique jusqu'à dépasser le point de solubilisation complète du chitosane. La variation de la conductivité de la solution en fonction du volume de HCl ajouté est montrée dans la figure 3.6.

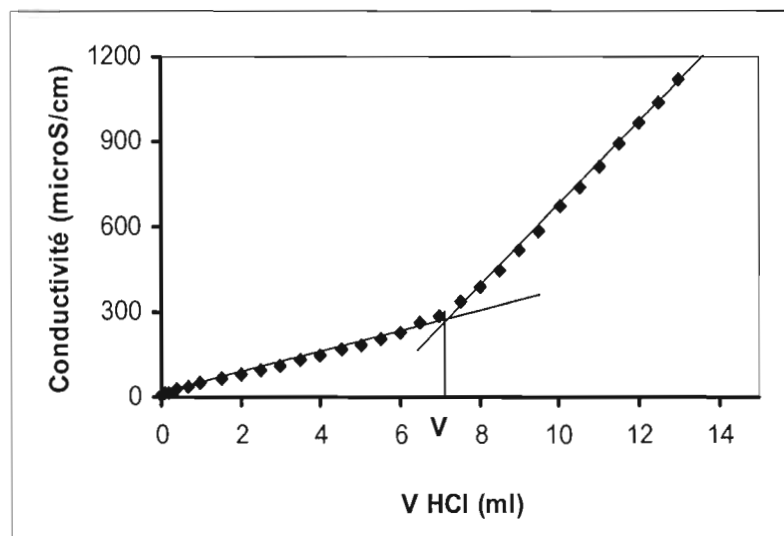


Figure 3.6 : Dosage conductimétrique acide du chitosane, m (chitosane) = 0,15 g ; C (HCl) = 0,1 N.

La courbe obtenue présente un seul point d'inflexion qui correspond à la quantité de HCl consommée par les groupements amines du chitosane. Le calcul du DDA s'effectue à l'aide de la relation :

$$DDA = \frac{203 \cdot V \cdot N}{m + 42 \cdot V \cdot N} \cdot 100\% \quad [5]$$

avec :

- N est la normalité de la solution de HCl (mole/L) ;
- V est le volume qui correspond au point d'inflexion tel que présenté dans la figure (L) ;
- m est la masse du chitosane (g) ;
- 42 (g/mole) est la différence entre la masse moléculaire du monomère acétylé et la masse moléculaire du monomère désacétylé.

3.2.4 Détermination du degré de désacétylation et du pKa du chitosane par dosage pH-métrique

La détermination du DDA par dosage pH-métrique s'effectue selon la méthode de Broussignac (1968) et Muzzarelli (1977) (Tolaimate *et al.*, 1999). Une solution contenant le chitosane solubilisé dans l'acide chlorhydrique est neutralisée par de l'hydroxyde de sodium. La courbe obtenue ainsi que la courbe correspondant au dosage de l'acide chlorhydrique utilisé pour la dissolution du chitosane par hydroxyde de sodium sont représentées dans la figure 3.7.

Comme dans le cas du dosage conductimétrique basique, cette courbe présente deux points d'inflexion. Ces points sont facilement identifiables dans la figure 3.8 qui correspond à la variation de la deuxième dérivée. Dans ce dernier cas, la courbe rencontre l'axe V.moy.moy en deux points. La différence de volume de NaOH entre ces deux points correspond à la quantité d'acide chlorhydrique nécessaire pour protoner les groupements amines du chitosane.

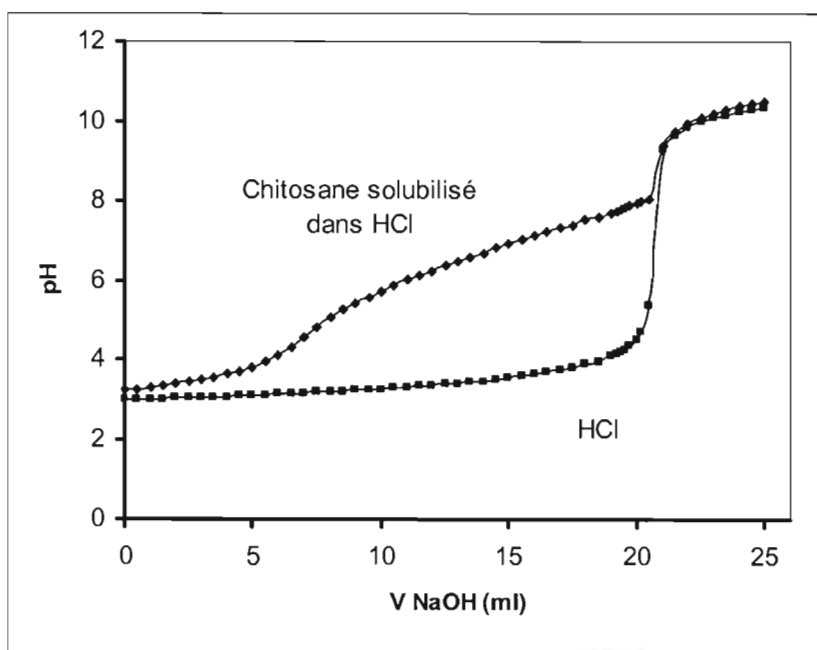


Figure 3.7 : Dosage pH-métrique du chitosane, $m(\text{chitosane}) = 0,135 \text{ g}$; $C(\text{NaOH}) = 0,05 \text{ N}$; $C(\text{HCl}) = 0,1 \text{ N}$.

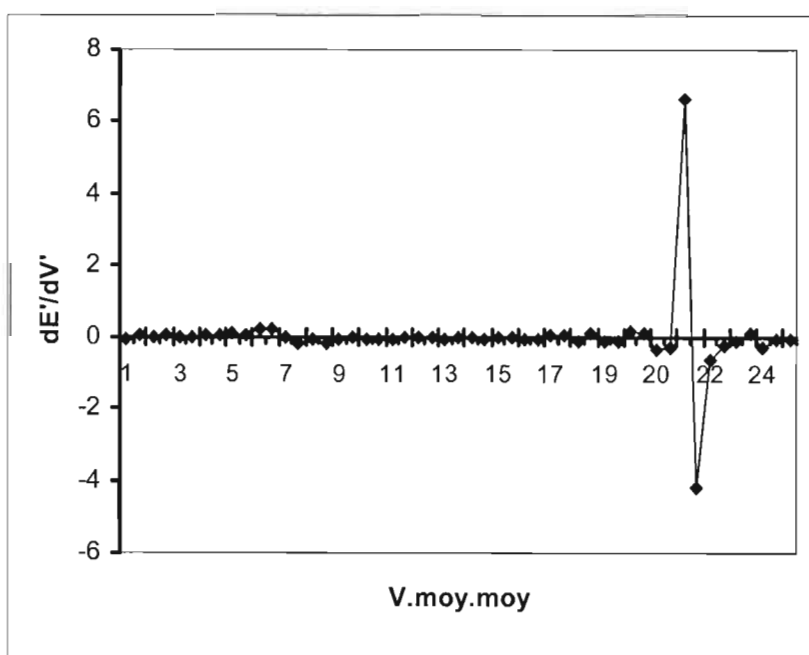


Figure 3.8 : Dérivée seconde du dosage pH-métrique du chitosane, $m(\text{chitosane}) = 0,135 \text{ g}$; $C(\text{NaOH}) = 0,05 \text{ N}$; $C(\text{HCl}) = 0,1 \text{ N}$.

Le calcul du DDA du chitosane s'est effectué de la même manière que dans le cas du dosage conductimétrique basique, tandis que le pKa a été déterminé à partir du premier point d'inflexion, ce qui donne une valeur de 6,6.

Les résultats obtenus par les différentes méthodes de dosage sont résumés au tableau 3.2. Selon Tolaimate *et al.* (1999), ces méthodes donnent des résultats similaires à ceux obtenus par RMN.

Tableau 3.2 : Pourcentage du DDA obtenu par dosages conductimétrique et pH-métrie

Méthode du dosage	DDA (%)
Dosage conductimétrique basique	89,4
Dosage conductimétrique acide	84,0
Dosage pH-métrie	85,4
Moyenne	86,3

La moyenne des trois valeurs de DDA obtenues par les trois méthodes de dosage est de 86,3%. Un tel DDA donne au chitosane la capacité de fixer des cations métalliques. Si le DDA est très élevé, les effets des interactions intramoléculaire et intermoléculaire deviennent considérables. Ceux-ci s'accompagnent de la formation d'une structure cristalline et, ensuite, de la réduction des centres actifs. Il est notoire que la capacité d'adsorption du chitosane est inversement proportionnelle à son degré de cristallinité et proportionnelle à la fraction de la phase amorphe du polymère. Un DDA entre 91 à 96% aura un effet significatif sur les propriétés mécaniques et spectrales du chitosane. Cet effet est associé à la cristallisation du chitosane plutôt qu'à une modification structurale (Novikov et Mukhin, 2001).

Une faible valeur du DDA correspond à une chitine ayant un grand degré de cristallisation et peu de fonctions NH_2 , ce qui a pour résultat une faible capacité de fixer des cations métalliques. Le chitosane préparé doit, théoriquement, montrer une certaine affinité vis-à-vis des cations métalliques concernés par la présente étude.

3.3 Élimination des cations métalliques par le chitosane

Trois paramètres seront étudiés afin de déterminer leurs influences sur le taux de fixation de trois cations métalliques Co^{2+} , Ni^{2+} et Cu^{2+} par le chitosane. Ces paramètres sont le pH, la concentration du chitosane et la concentration des cations métalliques.

3.3.1 Effet du pH de la solution

Le taux d'élimination des cations métalliques, comme le montre la figure 3.9, augmente avec l'augmentation du pH de la solution, ceci est dû à la compétition entre les protons et les cations métalliques sur le chitosane.

Les réactions impliquées dans la complexation de l'ion métallique (Cu^{2+} , Co^{2+} ou Ni^{2+}) par le chitosane peuvent être représentées par :



Ces deux réactions sont en compétition en fonction du pH du milieu. À pH très faible, l'équilibre [7] se déplace vers la droite et le doublet de l'azote devient non disponible pour fixer l'ion métallique présent dans la solution (Wu, Tseng et Juang, 1999). Par contre à un pH plus élevé, l'équilibre [6] se déplace vers la droite et une plus grande quantité de cations métalliques sera complexée par le chitosane. Cependant, il faut éviter un pH très élevé, car ceci entraîne la transformation des groupements $-\text{OH}$ du chitosane en $-\text{O}^-$ et donc la solubilisation du complexe cation métallique-chitosane. Ceci peut entraîner aussi l'apparition de différentes formes de cations métalliques autres que Cu^{2+} , Co^{2+} et Ni^{2+} . Ces nouvelles formes peuvent être des hydroxydes métalliques qui se précipitent ou de cations qui peuvent être fixés par le chitosane (Juang et Shao, 2002).

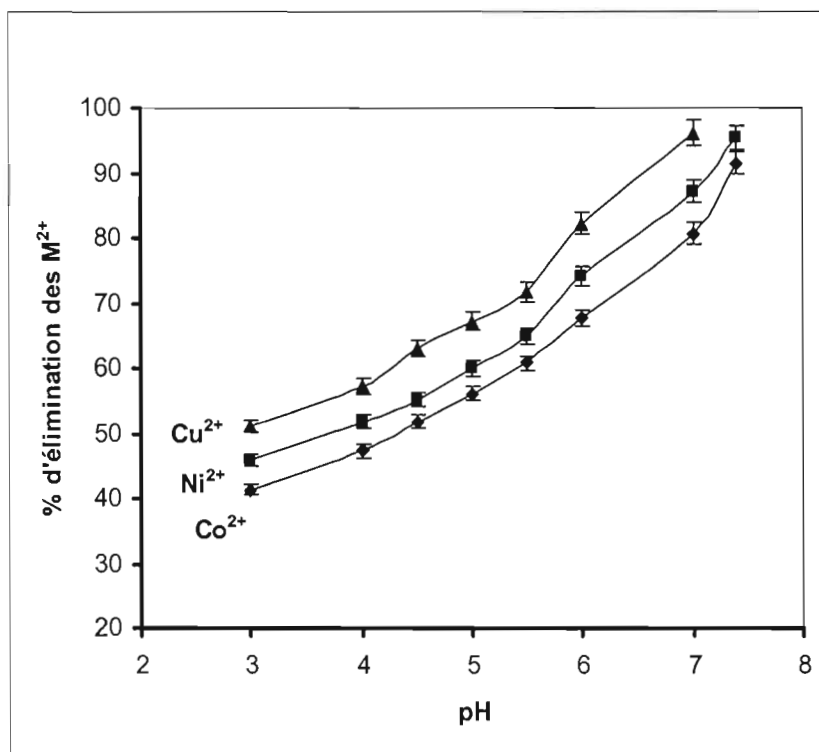


Figure 3.9 : Variation du taux d'élimination des cations par le chitosane en fonction du pH, $V = 50 \text{ mL}$; $m (\text{chitosane}) = 100 \text{ mg}$; $C_i (M^{2+}) = 200 \text{ ppm}$; pH 3-7,4.

L'allure des courbes montre que le taux d'élimination croît avec l'augmentation du pH pour les trois cations en question. Ce résultat, quelque peu attendu, n'explique toujours pas comment ces cations s'éliminent. Cependant, il faut remarquer que la pente de croissance de ces courbes augmente à partir d'un pH de 5,5 surtout pour le cuivre, et que le taux d'élimination pour le cobalt, le nickel et le cuivre varie dans l'ordre suivant : $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+}$.

Il est à remarquer que le taux d'élimination varie dans le même ordre que la dimension de l'ion métallique en question. Pour des cations bivalents, le rayon ionique du cuivre ($0,69 \text{ \AA}$) est plus petit que celui du nickel ($0,72 \text{ \AA}$) qui, à son tour, est inférieur à celui du cobalt ($0,74 \text{ \AA}$). Il est certain que le

rayon ionique du cation et la structure tridimensionnelle du chitosane peuvent avoir un effet important sur la diffusion des ions dans le chitosane, et sur le mode de complexation entre eux.

3.3.2 Effet de la masse du chitosane

La figure 3.10 présente l'effet de la masse du chitosane dans la solution sur le taux d'élimination des cations métalliques, l'allure des courbes montre qu'une augmentation de cette masse entraîne une augmentation dans le taux d'élimination. Cette augmentation est très croissante pour des faibles quantités de chitosane dans la solution et elle devient très faible pour des quantités relativement élevées.

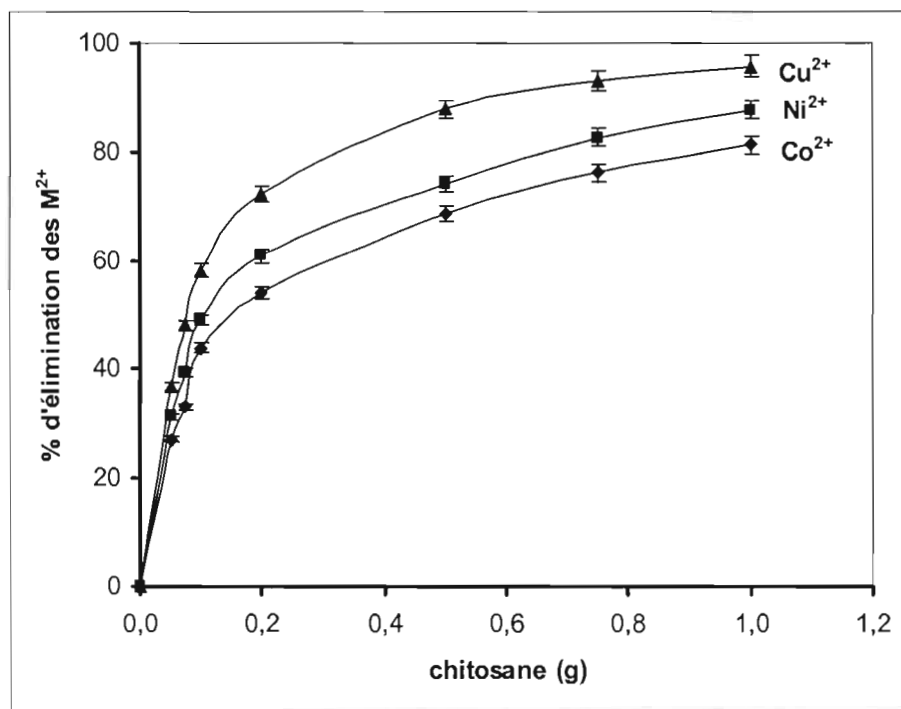


Figure 3.10 : Variation du taux d'élimination des cations en mélange selon la masse du chitosane, $V = 50$ mL ; m (chitosane) = 0-1000 mg ; $C_i (M^{2+}) = 200$ ppm ; pH 5,5.

3.3.3 Effet de la concentration des cations métalliques et isothermes

Les courbes de saturation obtenues en faisant varier la concentration des cations métalliques dans la solution permettent d'obtenir des informations sur le nombre de sites de chitosane mis en jeu ainsi que leur capacité d'adsorption.

L'augmentation de la concentration des cations métalliques dans la solution entraîne une augmentation du rapport $\text{mg M}^{2+}/\text{g}$ chitosane. Cette augmentation continue jusqu'à ce que les courbes atteignent un palier, correspondant à la saturation du chitosane, tel que le montre la figure 3.11.

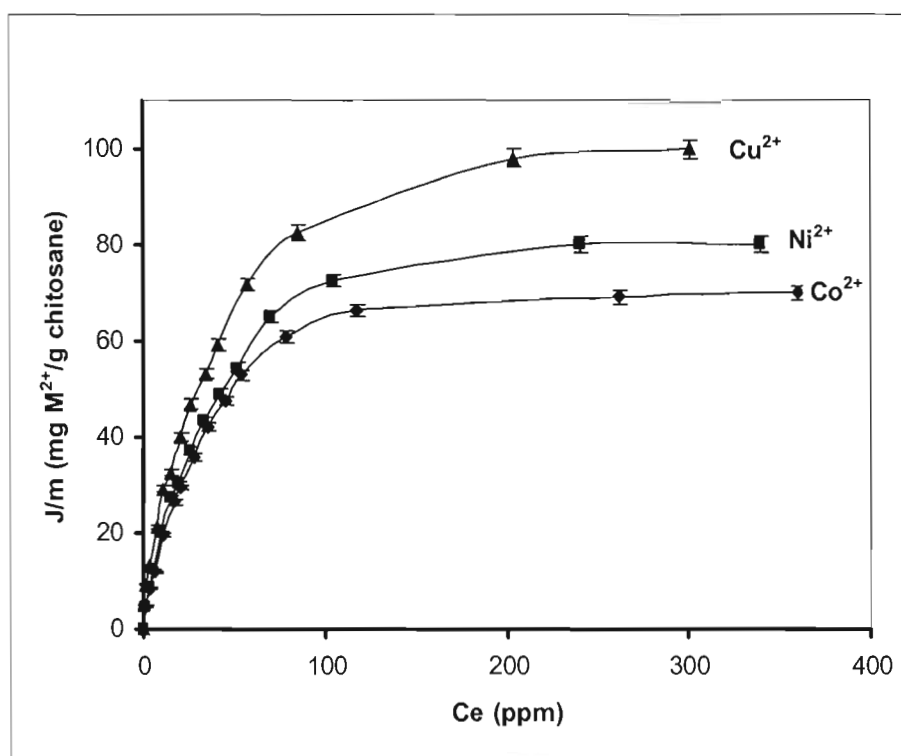


Figure 3.11 : Variation de la quantité de cations individuels éliminés par le chitosane en fonction de la concentration de ces cations à l'équilibre, $V = 50$ mL ; m (chitosane) = 100 mg ; C_i (M^{2+}) 0-500 ppm ; pH 6,8.

À température constante, la variation de la quantité de chacun des cations métalliques adsorbés en fonction de sa concentration est appelée isotherme d'adsorption. Les résultats obtenus montrent que l'élimination des cations s'effectue selon l'isotherme de Langmuir dont le modèle induit les suppositions suivantes :

- la surface de l'adsorbant possède un nombre fini de sites d'adsorption équivalents, chacun étant capable d'adsorber une molécule ;
- l'adsorption peut avoir lieu lorsqu'une molécule rencontre un site libre avec un coefficient d'adhérence indépendant de la proportion de sites déjà occupés ;
- absence de l'interaction entre les molécules adsorbées.

L'équation de Langmuir est exprimée par :

$$\frac{C_e}{(J/m)} = \frac{1}{k.b} + \frac{C_e}{b} \quad [8]$$

avec :

- C_e est la concentration du cation métallique à l'équilibre (ppm) ;
- J est le nombre de mg du cation adsorbé (mg) ;
- m est la masse du chitosane dans la solution (g) ;
- K est une constante qui indique l'énergie d'adsorption ;
- b est la quantité maximale de cations nécessaire pour former une monocouche complète à la surface de l'adsorbant (mg M^{2+} /g chitosane).

La probabilité de désorption d'une molécule adsorbée est également indépendante de la portion de sites occupés.

Les valeurs de deux constantes de Langmuir sont calculées à partir des équations des droites obtenues à la figure 3.12 et sont résumées au tableau 3.3.

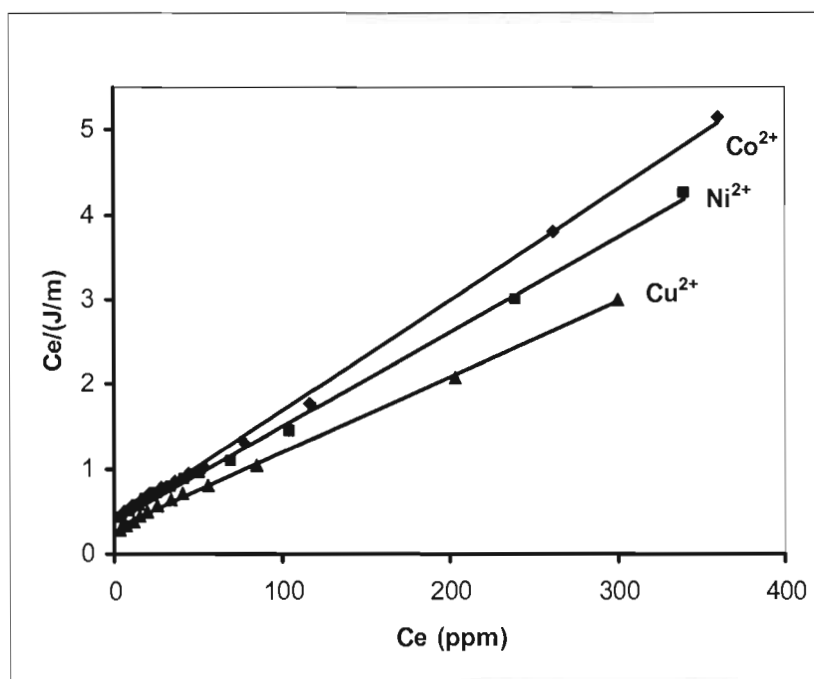


Figure 3.12 : Isothermes d'adsorption de type Langmuir des cations sur le chitosane, $V = 50$ mL ; m (chitosane) = 100 mg ; C_i (M^{2+}) 0-500 ppm ; pH 6,8.

Tableau 3.3 : Constantes de Langmuir pour l'adsorption du cobalt, du nickel et du cuivre sur le chitosane

Constantes	Cobalt	Nickel	Cuivre
b (mg/g)	76,3	89,3	112,4
K	0,0351	0,0303	0,0300
r^2	0,99	0,98	0,99

D'après les valeurs de b , il est facile de constater que le chitosane a une affinité relativement importante pour les trois cations métalliques et que cette affinité varie selon l'ordre suivant : $Cu^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+}$.

D'après Inoue, Baba et Yoshizuka (1993), la capacité du chitosane à adsorber des cations métalliques peut être attribuée aux facteurs suivants (Ngh et Isa, 1998) :

- le caractère hydrophile du chitosane et le grand nombre de groupements hydroxyles ;
- l'activité et le grand nombre de groupements amines ;
- la structure flexible de la chaîne de chitosane lui permet d'avoir des configurations qui favorisent la formation des complexes avec les cations métalliques.

3.4 Modification de la montmorillonite

La capacité de ces montmorillonites à fixer les cations métalliques Co^{2+} , Ni^{2+} et Cu^{2+} a été testée afin de choisir la montmorillonite qui donne les meilleurs résultats. Les résultats obtenus seront indiqués au tableau 3.4.

Ces résultats montrent que les échantillons de montmorillonite échangée par des cations monovalents sont plus efficaces que ceux échangés par des cations bivalents et que le taux d'élimination diminue selon l'ordre suivant :

$\text{Mt(K)} \sim \text{Mt(Na)} > \text{Mt(Ca)} > \text{Mt(Mg)} > \text{Mt naturelle}$

Tableau 3.4 : Taux d'élimination des cations par les cinq échantillons de montmorillonite et leur pH respectif, $V = 50 \text{ mL}$; m (montmorillonite) = 100 mg ; $C_i (\text{M}^{2+}) = 20 \text{ ppm}$; $\text{pH}_i = 4,2$

Montmorillonite	pH	Taux d'élimination (%)		
		Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}
Mt naturelle	4,53	45,23	47,89	54,83
Mt(Mg)	4,32	46,29	48,12	56,69
Mt(Ca)	4,46	49,54	50,93	59,41
Mt(Na)	4,67	64,71	67,36	77,85
Mt(K)	4,51	65,02	68,46	79,24

Ce phénomène peut être expliqué par trois paramètres essentiels.

La charge des cations échangeables

Les cations bivalents Ca^{2+} et Mg^{2+} peuvent s'insérer et partager leurs charges entre deux feuillets, produisant un effet *Sandwich*, les empêchant de se disperser, comme avec Na^+ et K^+ . Ceci réduit la surface de contact disponible pour la fixation des cations métalliques.

Caractère alcalin des cations échangeables

Les cations Na^+ et K^+ sont plus alcalins que les cations Ca^{2+} et Mg^{2+} . Ceci atténue le caractère acide de la surface des feuillets de la montmorillonite échangée par Na^+ ou K^+ , et augmente l'affinité envers des cations à caractère plus acide, tels que le cuivre, le cobalt et le nickel.

Il est utile de noter que le pH de la solution (tableau 3.4) qui contient l'échantillon Mt(Ca) ou Mt(Mg) est inférieur à celui de la solution qui contient l'échantillon Mt(K) ou Mt(Na). Ceci rend les cations métalliques (Co^{2+} , Ni^{2+} et Cu^{2+}) plus solubles et leur capacité de s'adsorber sur la montmorillonite devient donc plus faible.

Ces deux premiers paramètres impliquent que les montmorillonites, dont les cations de compensation de la charge sont échangés par les cations monovalents Na^+ et K^+ sont plus efficaces que celles dont les cations sont échangés par Ca^{2+} et Mg^{2+} .

Le degré d'hydratation des cations échangeables

Le degré d'hydratation des cations échangeables augmente dans l'ordre suivant : $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+}$

Selon Dérivé et Esme (1951), un ion plus hydraté a un champ d'action affaibli par la couche d'eau qui l'entoure et se trouve attaché moins fortement à la particule d'argile qu'un ion moins hydraté. Ce paramètre permet de

déduire que l'échantillon Mt(Ca) est plus efficace que l'échantillon Mt(Mg) et que l'échantillon Mt(K) est plus efficace que l'échantillon Mt(Na).

Il est intéressant de signaler que la montmorillonite modifiée a montré une meilleure affinité avec les cations métalliques que celle de la montmorillonite naturelle. Ces résultats ont favorisé le choix de l'échantillon Mt(K) pour réaliser les expériences d'élimination du cobalt, du nickel et du cuivre de l'eau.

3.5 Caractérisation de la montmorillonite

3.5.1 Caractérisation de la montmorillonite par la spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR)

La bentonite absorbe les radiations IR selon la fréquence de vibration de liaisons de sa structure et de celles de ces éventuelles impuretés. Celle-ci peut aller des groupements -OH (vers 2650 cm^{-1}) jusqu'à les unités tétraédriques SiO_4 et AlO_4 (vers 500 cm^{-1}). Le spectre obtenu pour l'échantillon Mt(K) est montré à la figure 3.13 et les principales bandes sont résumées au tableau 3.5.

Tableau 3.5 : Principales bandes du spectre FTIR de l'échantillon Mt(K)

Bande (cm^{-1})	Groupements probables
467	Si-O-Mg
522	Si-O-Al
835-845	(Al,Mg)-O-H
915	Al-O-H
1026-1038	Si-O-Si
1630	H-O-H
3420	H-O-H
3624	Al-O-H

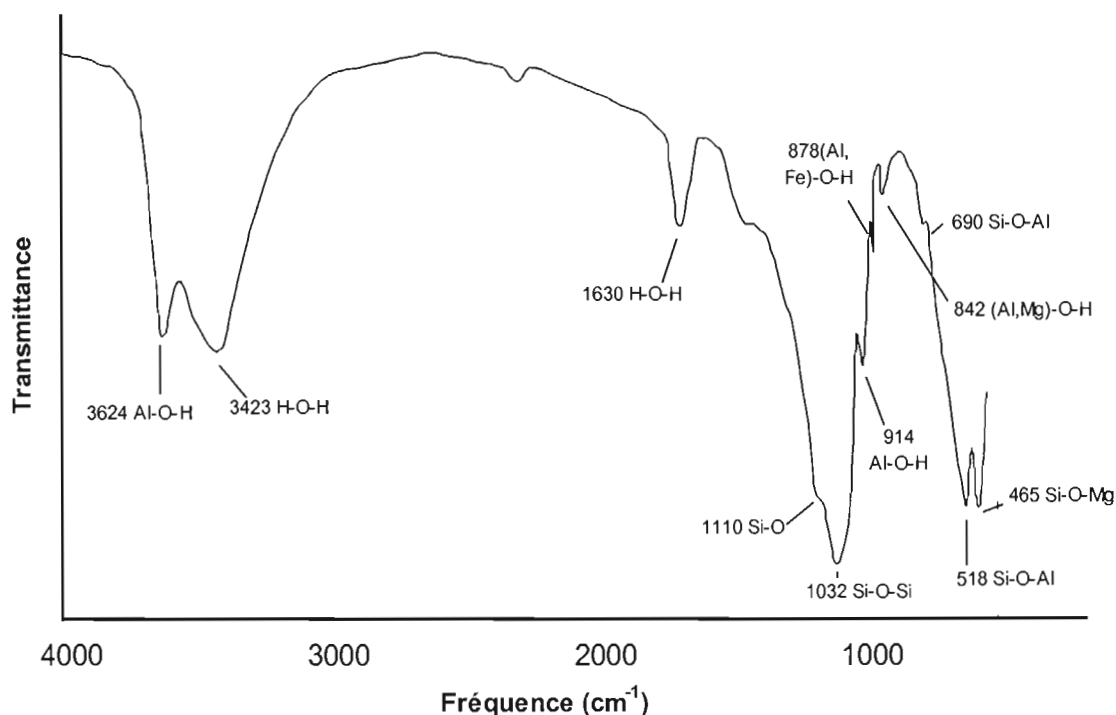


Figure 3.13 : Spectre FTIR de l'échantillon Mt(K) (1,7 mg Mt(K)/300 mg de KBr).

Sur ce spectre apparaissent toutes les bandes caractéristiques de la montmorillonite qui sont citées dans (Marel et Beutelspacher, 1976), ce qui indique que la bentonite utilisée est composée en majorité de montmorillonite.

La zone la plus importante du spectre FTIR de l'argile est la région vibrationnelle du groupement -OH, parce que, ici, cette méthode donne des informations difficiles à obtenir par d'autres méthodes d'analyse.

L'énergie vibrationnelle du groupement -OH, plus précisément celle de l'hydrogène lié à ce groupement, est fonction du cation voisin du groupement -OH. Dans la montmorillonite, les ions octaédriques sont les plus influençant sur cette énergie, car le groupement -OH se trouve entourer de deux ou trois ions dans le site octaédrique. L'interaction entre les cations de la couche

octaédrique et l'oxygène (O^-) détermine la force de la liaison oxygène-hydrogène. Il donne donc une détermination indirecte, mais exacte, de l'occupation du site octaédrique.

Malgré l'importance accordée à la région vibrationnelle du groupement $-OH$ ($3630-3650\text{ cm}^{-1}$), l'identification des cations interfoliaires par cette méthode reste un peu difficile et nécessite des conditions opératoires bien précises (Janice, Carle et John, 1994), surtout que le degré d'hydratation de la montmorillonite peut fortement influencer l'intensité des bandes et leurs fréquences d'absorption. Il est aussi difficile de distinguer entre l'eau interfoliaire, qui est liée par des liaisons de coordination au cation, et l'eau adsorbée sur le KBr. L'examen de l'eau interfoliaire liée au cation par des liaisons de coordinations nécessite donc l'utilisation d'un produit autre que le KBr pour préparer l'échantillon.

Étant donné la difficulté rencontrée dans l'examen des cations interfoliaires de la montmorillonite par la méthode spectroscopique d'infrarouge, il était nécessaire de procéder à l'utilisation d'une autre méthode qui est la diffractométrie de rayon X. Les résultats obtenus par cette méthode seront donnés dans la sous-section 3.5.3.

3.5.2 Mesure de la Capacité d'échange Cationique (CEC) de l'échantillon Mt(K)

La capacité d'échange cationique de l'échantillon Mt(K) a été déterminée à pH neutre et la valeur trouvée est de 110 méq/100 g.

3.5.3 Caractérisation de la montmorillonite par la diffractométrie de rayons X (DRX)

La montmorillonite naturelle a été caractérisée par une analyse semi-quantitative par DRX selon la méthode de l'analyse semi-quantitative de Cook *et al.* (1975). Elle a été aussi caractérisée avec les montmorillonites dont les cations interfoliaires ont été échangés par Na^+ , K^+ , Mg^{2+} ou Ca^{2+} par

la mesure de la distance interfoliaire. Les résultats obtenus sont présentés aux tableaux 3.6 et 3.7 et aux figures 3.14 et 3.15. La figure 3.15 montre le premier pic de chaque spectre de la figure 3.14. Ceci permet de bien identifier ce pic et de bien préciser sa position afin de calculer la distance interfoliaire pour les échantillons de montmorillonite.

Tableau 3.6 : Analyse semi-quantitative de l'échantillon
Mt naturelle par DRX

Minéraux	Intensité (%)
Smectite	86,19%
Kaolinite	0,29%
Mica	3,19%
Chlorite	0,59%
Quartz	3,66%
Feldspath	1,91%
Cristobalite	2,46%
Gypse	0,15%
Pyroxene	0,37%
Calcite	0,18%
Dolomite	0,15%
Hématite	0,37%
Magnétite	0,18%
Apatite	0,33%
Total	100,00%

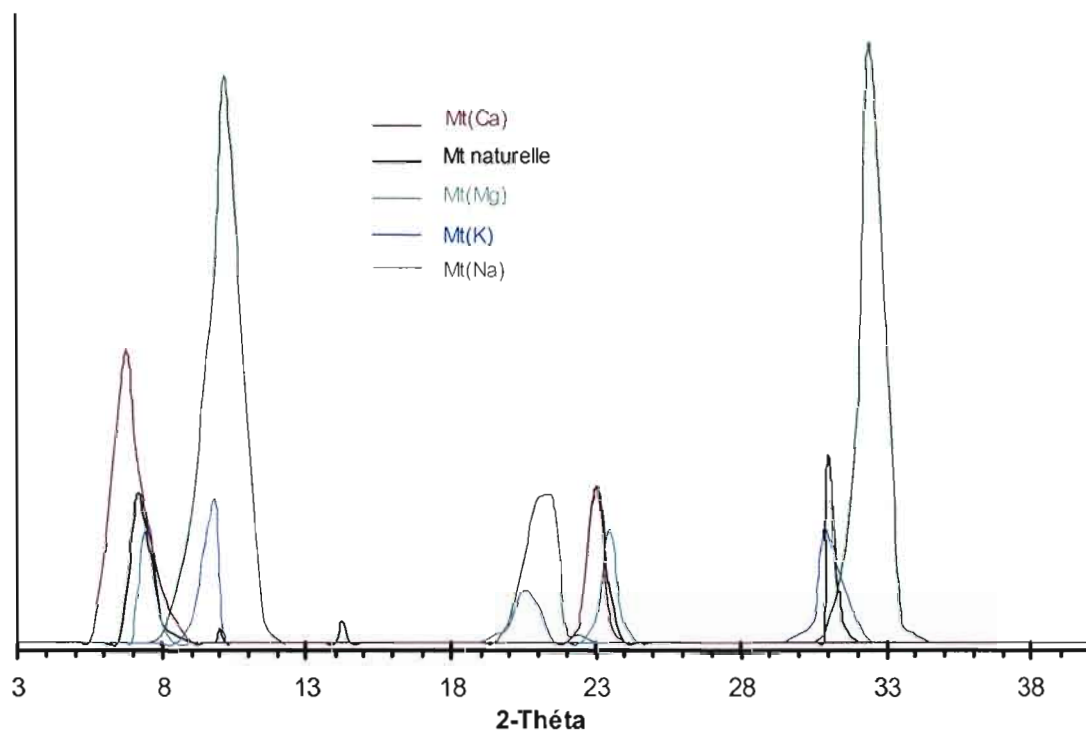


Figure 3.14 : Spectres DRX des cinq échantillons de montmorillonite.

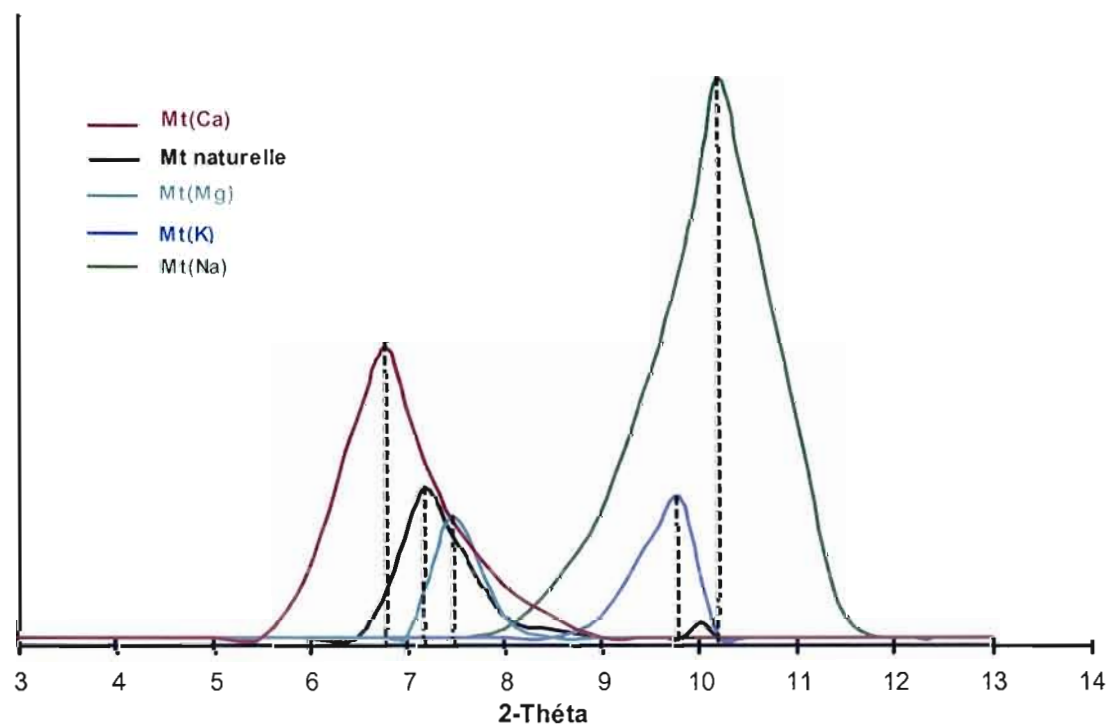


Figure 3.15 : Le premier pic des spectres DRX des cinq échantillons de montmorillonite.

Tableau 3.7 : Valeurs de (2-théta) et de (d_{001}) pour le premier pic des spectres DRX de cinq échantillons de montmorillonite :
Mt naturelle, Mt(Na), Mt(K), Mt(Mg) et Mt(Ca)

Montmorillonite	Mt naturelle	Mt(Na)	Mt(K)	Mt(Ca)	Mt(Mg)
2-théta (degré)	7,2	10,2	9,8	6,8	7,51
d_{001} (Å)	14,26	10,06	10,47	15,08	13,68

Les résultats obtenus montrent selon le tableau 3.6 que la bentonite naturelle est composée en majorité de smectite. Les figures 3.14 et 3.15 permettent d'ailleurs de calculer la valeur de d_{001} qui correspond à la distance entre les feuillets dans l'échantillon Mt naturelle et dans les échantillons de montmorillonite échangée. Le calcul a été effectué selon l'équation [1] avec $n = 1$ et $\lambda = 1,789 \text{ Å}$

Les valeurs obtenues montrent que cette distance varie selon l'ordre suivant:

$$d_{001} (\text{Mt(Ca)}) > d_{001} (\text{Mt naturelle}) > d_{001} (\text{Mt(Mg)}) > d_{001} (\text{Mt(K)}) > d_{001} (\text{Mt(Na)})$$

Cet ordre de variation peut être expliqué par le fait que le Ca^{2+} et le Mg^{2+} ont des énergies d'hydratation plus grandes que celles du K^+ et Na^+ , ce qui entraîne que les échantillons Mt(Ca) et Mt(Mg) logent plus de molécules d'eau entre les feuillets que les échantillons Mt(Na) et Mt(K). Par ailleurs, la distance entre les feuillets de la montmorillonite, dont les cations interfoliaires ont été échangés par les cations bivalents, devient plus grande que celles de la montmorillonite échangée par des cations monovalents. Il s'ensuit que les montmorillonites seront classées d'après leurs valeurs de distance interfoliaire selon l'ordre suivant :

$$d_{001} (\text{Mt(Ca)}) \text{ et } d_{001} (\text{Mt(Mg)}) > d_{001} (\text{Mt(K)}) \text{ et } d_{001} (\text{Mt(Na)})$$

Étant donné que le rayon ionique du Ca^{2+} est plus grand que celui du Mg^{2+} , et que le rayon ionique du K^+ est plus grand que celui du Na^+ , la distance doit augmenter selon l'ordre suivant :

$$d_{001}(\text{Mt}(\text{Ca})) > d_{001}(\text{Mt}(\text{Mg})) \text{ et } d_{001}(\text{Mt}(\text{K})) > d_{001}(\text{Mt}(\text{Na})).$$

3.6 Élimination des cations métalliques par la montmorillonite

Les cations interfoliaires de la montmorillonite peuvent compenser la charge des feuillets et donc entraîner une électroneutralité. Une fois la montmorillonite immergée dans un solvant polaire, dans ce cas de l'eau, les feuillets peuvent s'écarter et les cations interfoliaires deviennent accessibles et échangeables. Cette propriété permet à la montmorillonite de fixer certains cations présents dans le milieu tout en relâchant des cations se trouvant initialement entre les feuillets.

En raison de la grande finesse des particules, autrement dit, de sa très grande surface de contact utile, la montmorillonite est dotée d'un grand pouvoir adsorbant.

Cependant, la capacité d'élimination de la montmorillonite dépend de plusieurs facteurs qui peuvent être plus ou moins significatifs et dont les principaux peuvent être résumés comme suit :

- nature de la montmorillonite ;
- nature des cations de compensation de la charge de surface ;
- pH de la solution ;
- nature et concentration des cations présents dans la solution ;
- concentration de la montmorillonite dans la solution.

Les résultats précédents montrent que la montmorillonite donne le meilleur rendement quand les cations interfoliaires sont échangés par K^+ . Dans la

suite du présent travail, les autres facteurs seront étudiés en utilisant l'échantillon Mt(K).

3.6.1 Effet du pH de la solution

L'allure des courbes d'élimination, montrées dans la figure 3.16, suggère que l'élimination a lieu soit sous forme de deux composés, soit sur deux sites. Ces courbes montrent que l'élimination des cations de la solution a été presque complète avant que le pH ait atteint les valeurs des pH théoriques de formation des hydroxydes de Cu^{2+} , Co^{2+} et Ni^{2+} à faible concentration. Ces pH sont respectivement de : 6,0, 7,4 et 7,4. Ceci amène à négliger la possibilité de la présence de chacun des cations métalliques sous plus d'une forme dans la solution.

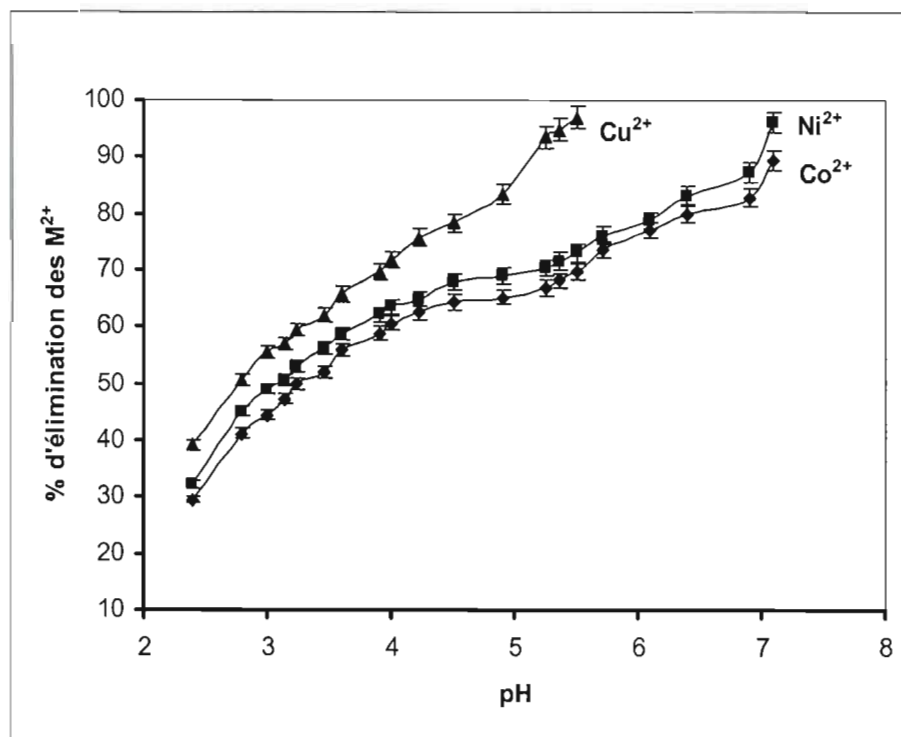


Figure 3.16 : Variation du taux d'élimination des cations individuels par l'échantillon Mt(K) en fonction du pH, $V = 50 \text{ mL}$; $m (\text{Mt(K)}) = 100 \text{ mg}$; $\text{Ci} (\text{M}^{2+}) = 20 \text{ ppm}$; pH 2,5-7,4.

Les résultats de l'analyse DRX semi quantitative et du spectre FTIR ont montré dans la section précédente que la bentonite utilisée est formée presque exclusivement de la montmorillonite. La possibilité de présence de deux types de sites adsorbants, les uns sur la montmorillonite les autres sur les impuretés, sera donc exclue, car la bentonite a été préalablement purifiée. Cependant, ces différents sites peuvent exister sur la montmorillonite elle-même.

La figure 3.16 montre que les taux d'élimination des trois cations en fonction du pH augmentent avec l'augmentation de ce dernier, ce qui s'explique par les faits suivants :

- la compétition entre les protons et les cations métalliques Co^{2+} , Ni^{2+} et Cu^{2+} sur les sites adsorbants de la montmorillonite ;
- la quantité d'ions que peut adsorber une particule d'argile est fonction de sa charge électrique qui varie partiellement avec le pH ;
- la présence de différents paliers correspondant à la saturation des différents types de sites réactionnels de la montmorillonite. Certains chercheurs attribuent le changement de l'élimination avec le pH au changement de la contribution relative de l'adsorption sur les *ponts brisés* et les bordures des particules, comparée à celle de la CEC à l'adsorption totale (Peigneur, Maes et Cremers, 1975 ; Egozy, 1980). À pH faible, les groupements aluminol et silanol de la montmorillonite deviennent plus protonés et donc moins disponibles pour fixer les cations métalliques présents dans la solution. Cet effet est fortement évident pour le Cu^{2+} .

Ici, le point isoélectrique (PIE) de la montmorillonite, qui est défini comme étant le pH de la solution auquel l'interface montmorillonite/solution a une charge nette de zéro, joue un rôle important dans le phénomène d'élimination. Théoriquement, le PIE moyen de la montmorillonite est proche de 4,0 (Guy, Roland et Claude, 1978). À des valeurs de pH supérieures au

PIE, la surface a une charge nette négative. Par contre, à un pH inférieur au PIE, la surface a une charge nette positive, et l'élimination des ions métalliques diminue donc significativement parce que les espèces métalliques sont chargées positivement.

3.6.2 Effet de la masse de la montmorillonite

La figure 3.17 présente l'effet de la masse de l'échantillon Mt(K) dans la solution sur le taux d'élimination des cations métalliques. Les courbes obtenues montrent qu'une augmentation de cette masse entraîne une augmentation dans le taux d'élimination, mais le nombre de mmole M^{2+} par gramme de Mt(K) diminue.

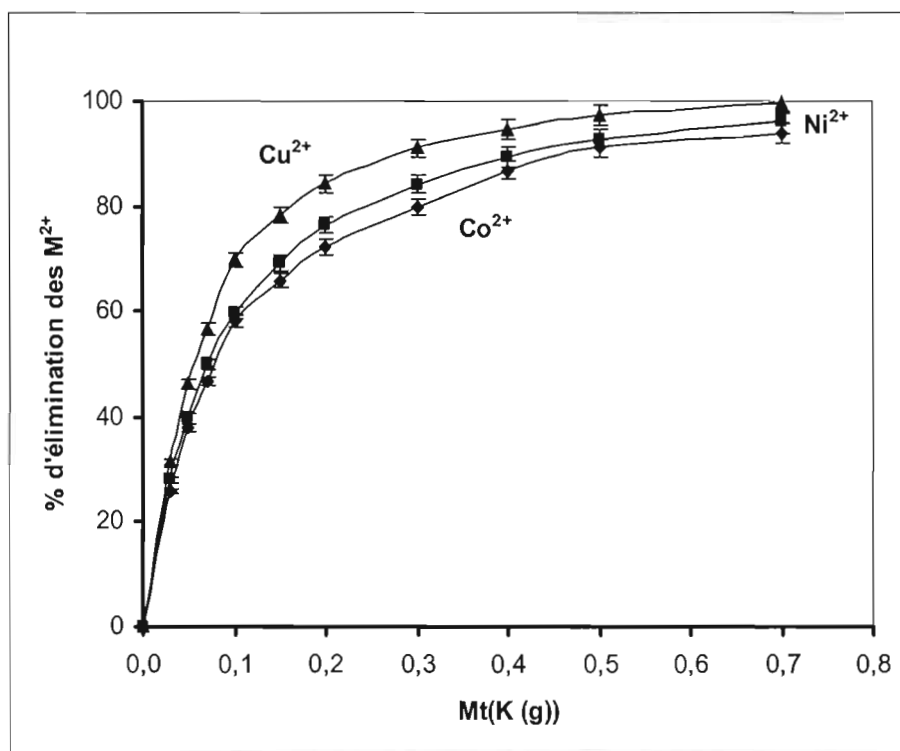


Figure 3.17 : Variation du taux d'élimination des cations en mélange selon la masse de l'échantillon Mt(K), V = 50 mL ; m (Mt(K)) = 0-700 mg ; Ci (M^{2+}) = 20 ppm ; pH 5,5.

3.6.3 Effet de la concentration des cations métalliques et isothermes

L'augmentation de la concentration des cations métalliques dans la solution entraîne une diminution de leur taux d'élimination et une augmentation du nombre de mmole de cation par gramme de montmorillonite, comme le montrent les figures 3.18 et 3.19 et le tableau 3.8.

La diminution de la proportion de cations adsorbés, lorsque ses concentrations augmentent, est due à l'hétérogénéité des sites de surface. Les sites qui ont une haute affinité sont les premiers à être saturés. Par la suite, l'affinité des cations métalliques pour les sites restants devient plus faible.

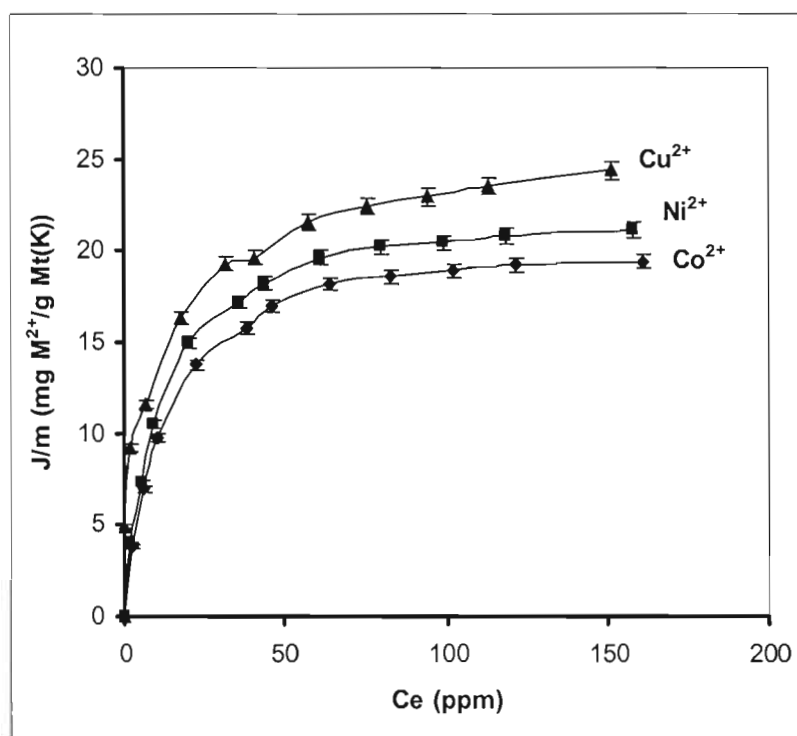


Figure 3.18 : Variation de la quantité de cations individuels éliminés par l'échantillon Mt(K) en fonction de la concentration de ces cations à l'équilibre, $V = 50 \text{ mL}$; $m (\text{Mt(K)}) = 100 \text{ mg}$; $C_i (\text{M}^{2+})$ 0-200 ppm ; pH 6,8.

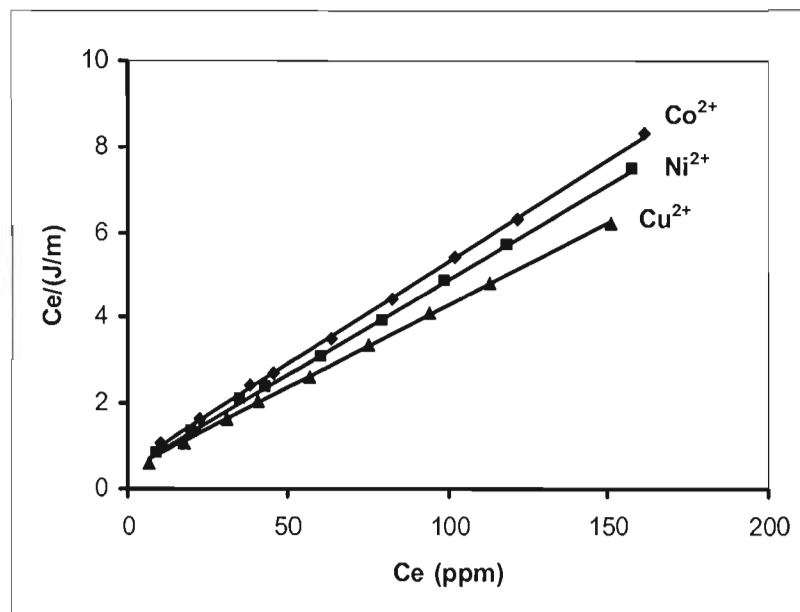


Figure 3.19 : Isothermes d'adsorption de type Langmuir des cations sur l'échantillon Mt(K), $V = 50$ mL ; m (Mt(K)) = 100 mg ; C_i (M^{2+}) 0-200 ppm ; pH 6,8.

Tableau 3.8 : Constantes de Langmuir pour l'adsorption du cobalt, du nickel et du cuivre sur l'échantillon Mt(K)

Constantes	Cobalt	Nickel	Cuivre
b (mg/g)	20,5	22,7	26,5
K	0,107	0,0939	0,0793
r^2	0,960	0,980	0,970

Les droites obtenues dans la figure 3.19 sont représentatives d'isothermes de type Langmuir. L'allure des isothermes confirme l'augmentation de la rétention des cations métalliques avec l'augmentation de la concentration des cations dans la solution. De plus, il est évident de constater, d'après les valeurs de la constante de Langmuir b , que l'affinité de la montmorillonite pour les cations métalliques diminue dans l'ordre suivant : $Cu^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+}$.

3.7 Élimination des cations métalliques par le système chitosane-montmorillonite

Après l'étude de la performance de chacun des deux produits naturels utilisés séparément dans l'élimination du cobalt, du nickel et du cuivre dans une solution aqueuse, cette section sera consacrée à l'étude de l'utilisation combinée du chitosane et de la montmorillonite. Cette démarche avait pour but d'essayer de trouver des conditions favorables à l'élimination de ces trois cations tout en veillant à avoir une turbidité résiduelle relativement faible et à éviter autant que possible la précipitation des hydroxydes métalliques.

Comme le premier critère pour la détermination de la floculation dépend d'une observation visuelle, il a été remarqué que l'ajout du chitosane solubilisé à la solution des cations métalliques avant l'ajout de l'échantillon Mt(K) a laissé une turbidité résiduelle relativement élevée surtout aux pH acides. Par contre, l'ajout de la solution de l'échantillon Mt(K) à la solution qui contient les cations métalliques, suivi par l'ajout du chitosane soluble, produit une floculation immédiate et les flocons formés sont relativement lourds et se décantent vite. Dans ce dernier cas, les mesures de la turbidité résiduelle et des concentrations des cations métalliques dans des essais préliminaires ont montré que l'efficacité de l'élimination est meilleure que dans le cas de l'ajout de la montmorillonite après ajout de chitosane. Ces essais préliminaires ont amené au choix de la séquence d'introduction de chacun des produits dans la solution décrite dans le chapitre Méthodologie. Ces mêmes essais ont aussi montré que la plus grande réduction de la turbidité a lieu durant les dix premières minutes. Après cela, la réduction devient très faible, d'où le choix d'une durée de 10 minutes de décantation.

La solution de chitosane utilisée dans les essais de coagulation-floculation est préparée juste avant de commencer les essais, afin d'éviter la diminution de la capacité de floculation du chitosane, puisque le stockage de la solution acide du chitosane, selon Divakaran et Pillai (2002), entraîne sa dépolymérisation.

3.7.1 Effet du rapport massique (chitosane/montmorillonite)

Dans cette expérience, l'influence de la concentration du chitosane sur le taux d'élimination des cations métalliques et sur la turbidité a été étudiée. La quantité de l'échantillon Mt(K) et la concentration initiale des cations ont été fixées. La figure 3.20 montre les courbes correspondantes aux variations du taux d'élimination des cations métalliques, et l'histogramme correspondant à la variation de la turbidité résiduelle.

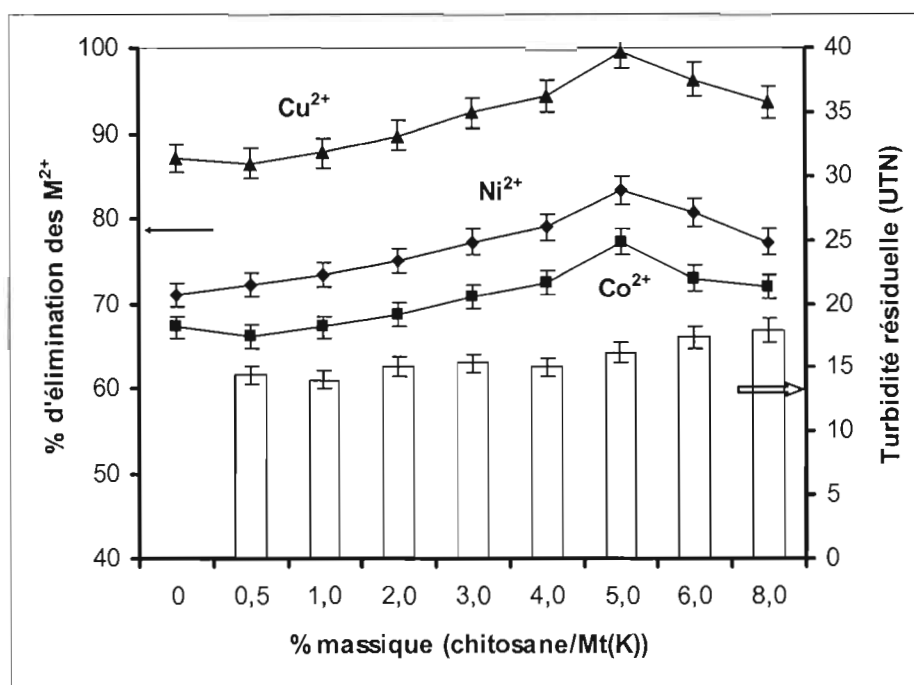


Figure 3.20 : Variation des taux d'élimination des cations en mélange et de la turbidité résiduelle en fonction du rapport massique (chitosane/Mt(K)), V = 50 mL ; m (Mt(K)) = 100 mg ; turbidité initiale = 150 UTN ; C_i (M²⁺) = 20 ppm ; pH 6,8 ; rapport massique (chitosane/Mt(K)) = 0-8%.

La concentration initiale de la Mt(K) dans la solution avant l'ajout du chitosane est de 2 g/L et crée une turbidité de 150 UTN. Après la coagulation-floculation par le chitosane, cette turbidité diminue à peu près de 89% pour atteindre des valeurs variant entre 14 et 18 UTN. La variation de la

turbidité résiduelle montre que cette dernière augmente avec l'augmentation du pourcentage massique (chitosane/Mt(K)) de 0,5% à 8% et que la turbidité minimale est obtenue pour un pourcentage variant entre 0,5-2%. Il est possible que l'augmentation de la quantité de chitosane ait entraîné une restabilisation des particules colloïdales de l'échantillon Mt(K). Ce phénomène a déjà été observé par Bough et Landes (1976), et par Divakaran et Pillai 2002.

En ce qui concerne les taux d'éliminations des trois cations, les courbes obtenues ont presque la même allure et passent par un maximum pour un rapport massique (chitosane/Mt(K)) d'environ 5%.

Lors de l'ajout de 0,5% de chitosane le taux d'élimination ne change presque pas. Cependant, des quantités supplémentaires de cation ont été enlevées de la solution avec l'augmentation de la quantité de chitosane ajouté, car ce dernier peut complexer une certaine quantité de cation et se précipiter. À un certain moment le taux d'élimination commence à diminuer même si la quantité de chitosane augmente ; ceci peut être expliqué par la compétition entre les groupements -NH_3^+ du chitosane et les cations sur les sites adsorbants de l'échantillon Mt(K).

Il est essentiel de noter que le pH 6,8 qui a été choisi permet d'avoir la majorité des groupements amines du chitosane sous forme -NH_2 , favorisant ainsi la complexation des cations. Les groupements qui se trouvent sous forme -NH_3^+ peuvent, d'un côté, défavoriser l'élimination des cations, mais d'un autre côté, peuvent renforcer la floculation de l'échantillon Mt(K), réduisant ainsi la turbidité de la solution.

Les résultats obtenus montrent clairement que le rapport massique (chitosane/Mt(K)) ayant donné une élimination maximale des cations n'est pas le même que celui ayant donné une turbidité résiduelle minimale. Ceux-ci vont être sujet à des expériences de modélisation ultérieures.

Un rapport massique (chitosane/Mt(K)) de 5% ayant donné le maximum d'élimination des cations métalliques va être fixé pour effectuer la coagulation-floculation des cations métalliques à différentes concentrations initiales dans l'expérience décrite dans la sous-section qui suit.

3.7.2 Synergie entre le chitosane et la montmorillonite

Dans cette expérience, la concentration initiale des cations métalliques dans la solution a été variée de 20 à 100 ppm, tout en gardant les autres paramètres constants et en utilisant une quantité de chitosane qui correspond à un rapport massique (chitosane/Mt(K)) de 5% soit 5 mg. Ceci a pour but d'étudier les variations des taux d'élimination des cations par le système chitosane-Mt(K) et de les comparer avec celles obtenues dans le cas de l'utilisation individuelle du chitosane et de l'échantillon Mt(K). Les résultats obtenus sont représentés par les histogrammes groupés aux figures 3.21, 3.22 et 3.23.

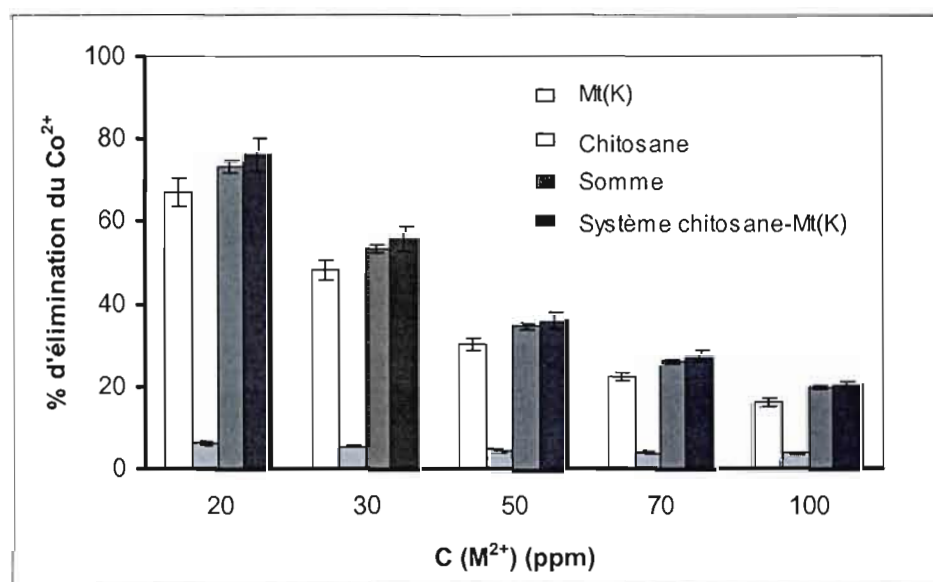


Figure 3.21 : Taux d'élimination du Co^{2+} par le chitosane, par l'échantillon Mt(K) et par le système chitosane-Mt(K), m (chitosane) = 5 mg ; m (Mt(K)) = 100 mg ; V = 50 mL ; turbidité initiale = 150 UTN ; $C_i (\text{M}^{2+})$ = 20-100 ppm ; pH 6,8.

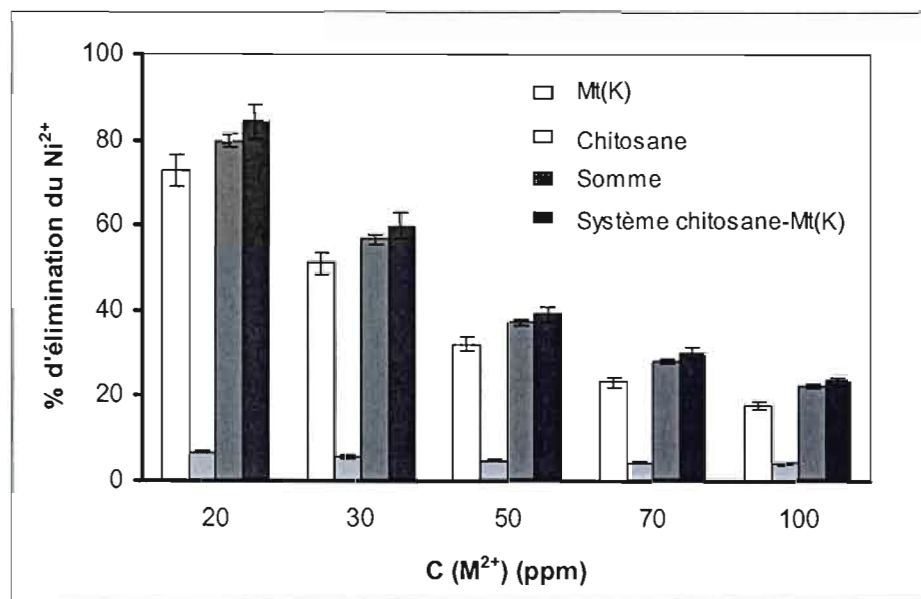


Figure 3.22 : Taux d'élimination du Ni²⁺ par le chitosane, par l'échantillon Mt(K) et par le système chitosane-Mt(K), m (chitosane) = 5 mg ; m (Mt(K)) = 100 mg ; V = 50 mL ; turbidité initiale = 150 UTN ; C_i (M²⁺) = 20-100 ppm ; pH 6,8.

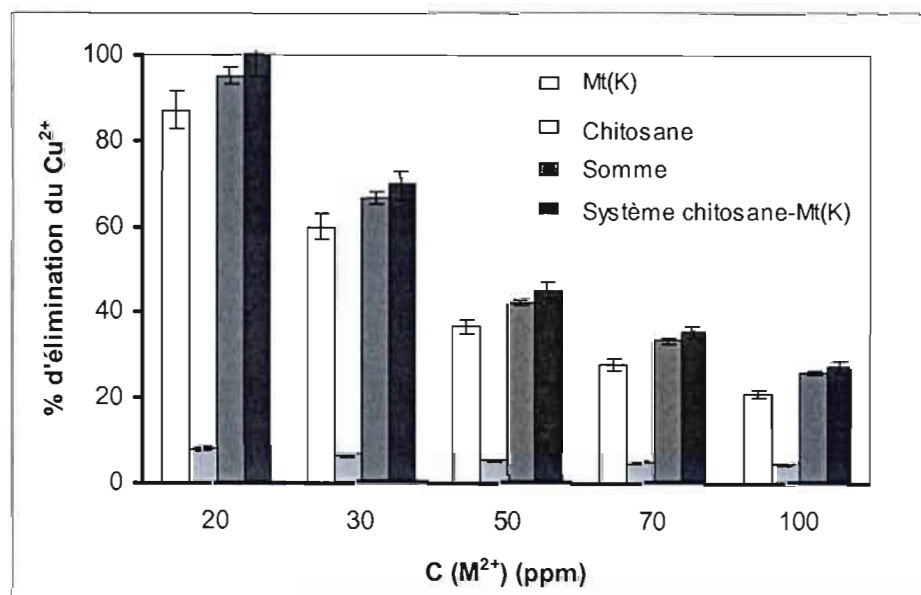


Figure 3.23 : Taux d'élimination du Cu²⁺ par le chitosane, par l'échantillon Mt(K) et par le système chitosane-Mt(K), m (chitosane) = 5 mg ; m (Mt(K)) = 100 mg ; V = 50 mL ; turbidité initiale = 150 UTN ; C_i (M²⁺) = 20-100 ppm ; pH 6,8.

La conclusion que génèrent ces figures est que l'utilisation simultanée de l'échantillon Mt(K) et du chitosane, dans les conditions fixées, donne de meilleurs résultats que dans le cas où le chitosane et l'échantillon Mt(K) sont utilisés séparément. La somme des taux d'élimination par le chitosane et l'échantillon Mt(K) utilisés séparément est inférieure ou égale à celui obtenu par la coagulation-floculation du système chitosane-Mt(K). Ceci conduit à conclure qu'il y a un effet de synergie entre le chitosane et l'échantillon Mt(K).

Cette différence des taux d'enlèvement est peut être due au phénomène de diffusion des cations métalliques dans les particules du chitosane seul. En effet, le chitosane seul est sous forme de particules solides, mais combiné à l'échantillon Mt(K), il est solubilisé.

3.7.3 Modélisation pour la réduction de la turbidité

Les expériences précédentes ont montré que l'élimination de la turbidité causée par une suspension de l'échantillon Mt(K) dans de l'eau distillée dépend du rapport massique chitosane/Mt(K). C'est dans ce contexte que des essais de floculation de la Mt(K) par différentes quantités de chitosane ont été effectués, en changeant le pH de la solution et sa turbidité initiale (masse de la montmorillonite).

Il a été aussi montré que des modèles simples, tels que ceux utilisant l'équation de Langmuir, pouvaient être appliqués lorsqu'il y a une seule variable (la concentration du cation métallique) et que les autres paramètres sont constants (pH, concentration du chitosane, etc.). Cependant, dans le cas des suspensions colloïdales de chitosane et de montmorillonite, avec ou en absence des cations métalliques, l'utilisation de l'équation de Langmuir aura une utilité limitée du fait de l'hétérogénéité des colloïdes. Afin de surmonter cette difficulté, il a été nécessaire d'avoir recours à l'utilisation d'un modèle mathématique stochastique qui permet d'étudier statistiquement l'influence de plus d'une seule variable à la fois.

Les trois paramètres étudiés dans cette expérience sont :

- la masse initiale de l'échantillon $Mt(K)$ dans la solution ;
- le pH ;
- le rapport massique (chitosane/ $Mt(K)$).

Ces paramètres sont représentés respectivement par les symboles X_1 , X_2 et X_3 et sont résumés avec leurs niveaux respectifs au tableau 2.3. Les valeurs de la turbidité résiduelle obtenues en fonction des trois paramètres étudiés dans les 27 expériences effectuées sont données au tableau 3.9, tandis que les coefficients obtenus après modélisation et leurs significations sont présentés au tableau 3.10.

Les valeurs des coefficients obtenus indiquent que l'effet du pH et l'effet du rapport massique (chitosane/ $Mt(K)$) sont relativement faibles par rapport à l'effet de la masse initiale de l'échantillon $Mt(K)$. Les coefficients qui correspondent aux interactions du premier ordre n'ont pas tous la même importance. Ainsi, l'interaction entre la masse initiale de l'échantillon $Mt(K)$ et le rapport massique (chitosane/ $Mt(K)$) est la plus importante. Les termes quadratiques sont relativement importants et montrent que la turbidité résiduelle passe par un maximum par rapport à la masse initiale de l'échantillon $Mt(K)$ et par un minimum par rapport au pH et au rapport massique (chitosane/ $Mt(K)$). L'interaction du 2^e ordre est relativement faible par rapport aux autres coefficients.

Des tests de performance du modèle ont été effectués selon la méthode de Bodo *et al.* (2004), afin d'éliminer les coefficients les moins significatifs et de vérifier l'exactitude de cette méthode. Ces tests, qui nécessitent une mesure en triplicata au point (0,0,0), sont résumés dans le tableau 3.11.

Tableau 3.9 : Modélisation pour l'élimination de la turbidité dans l'eau distillée chargée de l'échantillon Mt(K) : Plan factoriel 3^3 et réponse mesurée

Paramètres			Réponse
Mt(K)	pH	rapport massique (chitosane/Mt(K))	Turbidité résiduelle (UTN)
X_1	X_2	X_3	Y_1
-1	-1	-1	15,8
-1	-1	0	11,0
-1	-1	1	13,6
-1	0	-1	12,4
-1	0	0	9,7
-1	0	1	10,3
-1	1	-1	16,1
-1	1	0	13,8
-1	1	1	11,2
0	-1	-1	17,9
0	-1	0	19,4
0	-1	1	20,5
0	0	-1	15,5
0	0	0	14,4
0	0	1	16,9
0	1	-1	18,7
0	1	0	19,0
0	1	1	20,0
1	-1	-1	19,9
1	-1	0	21,5
1	-1	1	22,4
1	0	-1	18,1
1	0	0	16,9
1	0	1	19,3
1	1	-1	21,0
1	1	0	19,2
1	1	1	21,8

Tableau 3.10 : Coefficients du modèle et leurs effets sur la turbidité dans l'eau distillée chargée de l'échantillon Mt(K)

Modèle				Effet	
Variable	Coefficient	Valeur	Nature	Intensité/ signification	Sens
$x_0 = 1$	a_0	15,2	Variable factice	Moyenne obtenue par le modèle	
x_1	a_1	3,69	Effet simple	- - -	Fortement désavantageux
x_2	a_2	-0,07		0	Négligeable
x_3	a_3	0,04		0	Négligeable
x_1^2	a_{11}	-1,70	Terme quadratique	Convexité moyenne selon x_1	Maximum selon x_1
x_2^2	a_{22}	3,10		Concavité prononcée selon x_2	Minimum selon x_2
x_3^2	a_{33}	1,20		Concavité moyenne selon x_3	Minimum selon x_3
x_1x_2	a_{12}	-0,20	Interaction du 1 ^{er} ordre	0	Négligeable
x_1x_3	a_{13}	1,15		- -	Interaction moyennement défavorable
x_2x_3	a_{23}	-0,47		+	Interaction faiblement favorable
$x_1x_2x_3$	a_{123}	0,12	Interaction du 2 ^e ordre	0	Négligeable

Note: (+) effet positif, favorable ou avantageux ; (-) effet négatif, défavorable ou désavantageux

Tableau 3.11 : Tests de performance du modèle au point (0,0,0) et analyse de la variance pour l'optimisation de l'élimination de la turbidité dans l'eau distillée chargée de l'échantillon Mt(K)

Élément	Symbole/Équation	Valeur	Résultats
Paramètre	P	3	
Niveau	L	3	
Nombre des essais expérimentaux	N	27	
Nombre de tests au point (0,0,0)	n	3	
Variance	ν	2	Test de Student : $ \Delta a_i > a_i $ a_2, a_3, a_{12} et a_{123} doivent être éliminés, car leurs effets sont considérés très faibles à un niveau de confiance de 95%
	Y_{01}	14,6	
Turbidité au point (0,0,0)	Y_{02}	14,5	
	Y_{03}	14,0	
Moyenne au point (0,0,0)	$Y_0 = \sum Y_{0i}/3$	14,4	
Variance aléatoire	$S^2 = \sum (Y_{0i} - Y_0)^2 / \nu$	0,10	
Écart-type	S	0,32	
Facteur du risque	α^a	0,05 (95% confiance)	
Facteur du test de Student	$t_{\nu, 1-\alpha/2}$	4,3 ^b	
Intervalle de confiance	$\Delta a_i = \pm (t_{\nu, 1-\alpha/2}) * (S/(N)^{0.5})$	0,27	
Nombre des coefficients restant	R ^c	7	
Réponse du modèle au point (0,0,0)	$Y(0,0,0) = a_0$	15,2	Première méthode de performance du modèle $ d < \Delta d $ à un niveau de confiance de 95%
Divergence des moyennes	$d = Y_0 - Y(0,0,0) = Y_0 - a_0$	-0,81	
Erreur sur la divergence des moyennes	$\Delta d = \pm (t_{\nu, 1-\alpha/2}) * S(1/N + 1/n)^{0.5}$	0,84	
Moyenne de 27 essais	$Y_m = \sum Y_i / 27$	16,9	Deuxième méthode de performance du modèle $F > F_{0,95; 3,4}$ à un niveau de confiance de 95%
Variance résiduelle	$S_r^2 = \sum (Y_i - Y_m)^2 / (N-R)$	18,3	
Degré de liberté	ν_1	3	
Degré de liberté résiduel	ν_2	4	
Test de Fisher	$F = S_r^2 / S^2$	177	
Loi de Fisher-Snedecor	$F_{\alpha, \nu_1, \nu_2}^d$	$F_{0,95; 3,4} = 6,6$	

^a $\alpha = 0,05$ a été choisi arbitrairement. Dans ce cas, un niveau de confiance de 95% a été considéré satisfaisant.

^bt du test de Student avec un d.d.l. de 2 à un niveau de confiance de 95% ($t_{2,0,95}$).

^cAprès l'élimination des coefficients les moins significatifs.

^dVoir les tableaux de Fisher-Snedecor.

La réponse obtenue par le modèle du plan factoriel après l'élimination des coefficients les moins significatifs est donnée par l'équation qui suit :

$$y \text{ (turbidité résiduelle)} = 15,17 + 3,69X_1 - 1,70X_1^2 + 3,10X_2^2 + 1,20X_3^2 \quad [9] \\ + 1,15 X_1X_3 - 0,47X_2X_3$$

La figure 3.24 représente la variation de la turbidité résiduelle pour une solution contenant 150 mg de l'échantillon Mt(K). Les huit figures restantes sont intégrées en APPENDICE C.

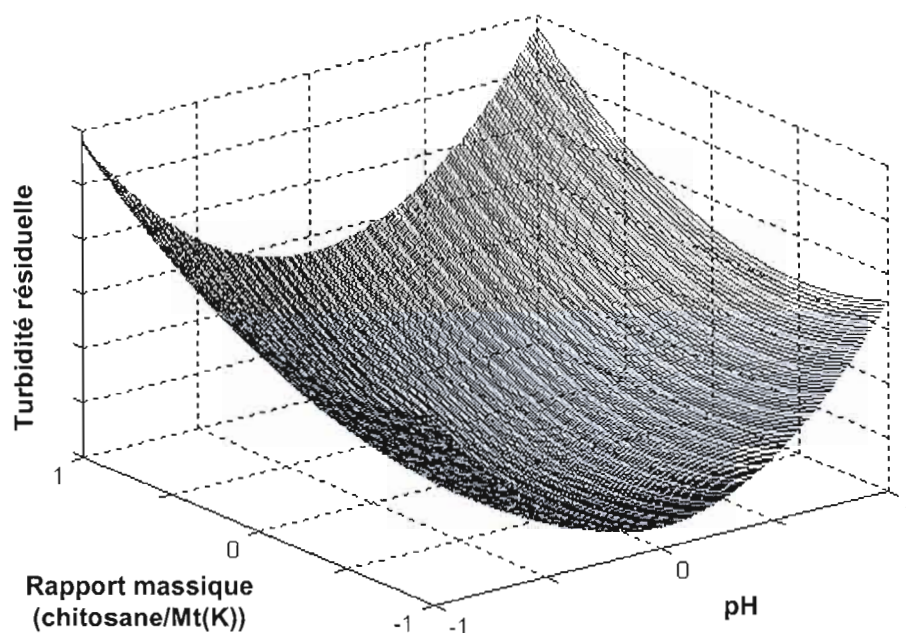


Figure 3.24 : Variation de la turbidité résiduelle en fonction du pH et du rapport massique (chitosane/Mt(K)) pour l'eau distillée chargée de l'échantillon Mt(K) : X_1 (masse de l'échantillon Mt(K)) = 1.

Les neuf figures de variation de la turbidité résiduelle en fonction des trois paramètres étudiés sont obtenues en fixant l'un des paramètres et en faisant varier les deux autres. Ainsi, il en résulte trois figures pour un pH fixé à la valeur minimale (4,5), à la valeur moyenne (5,5) et à la valeur maximale (6,5). Il en va de même pour les deux autres paramètres, ce qui génère au total neuf figures pour les 27 expériences effectuées.

Les surfaces des réponses obtenues pour les figures permettent de tirer les observations suivantes :

- i) les trois figures qui représentent la variation de la turbidité résiduelle en fonction du pH et du rapport massique (chitosane/Mt(K)) montrent que cette turbidité est minimale pour un pH de 5,4 et pour une moyenne de 0,6% du rapport massique (chitosane/Mt(K)) ;
- ii) les trois figures qui représentent la variation de la turbidité résiduelle en fonction de la masse initiale de l'échantillon Mt(K) et du rapport massique (chitosane/Mt(K)) montrent que cette turbidité est minimale pour un rapport (chitosane/Mt(K)) de 0,6% et pour une masse initiale minimale de l'échantillon Mt(K) ;
- iii) les trois figures qui représentent la variation de la turbidité résiduelle en fonction de la masse initiale de l'échantillon Mt(K) et du pH montrent que cette turbidité est minimale pour un pH de 5,4 et pour une masse initiale minimale de l'échantillon Mt(K).

En résumé, la variation de la turbidité résiduelle en fonction de la quantité de chitosane ajoutée montre que la dose minimale de chitosane pour obtenir une turbidité minimale est obtenue pour un rapport massique chitosane/Mt de 0,6% et pour un pH de 5,4.

Globalement, le chitosane montre une grande efficacité dans la coagulation-floculation d'une solution colloïdale de montmorillonite. En effet, la turbidité de la solution est passée de valeurs situées entre 105 et 150 UTN à des valeurs variant entre 9,7 et 21,8 UTN après 10 min de décantation. Selon les figures obtenues, la turbidité résiduelle est minimale pour un pH 5,4 indépendamment des deux autres paramètres. C'est peut être à ce pH que les chaînes du polymère ont leur extension maximale, tandis que des pH plus élevés ou plus petits favorisent la formation de liaisons d'hydrogène intramoléculaires et, ensuite, l'agrégation des molécules du chitosane. De plus, comme les surfaces des feuillets de la montmorillonite sont chargées

négativement, et que la fraction des sites -NH_3^+ dans le chitosane est relativement importante à un pH inférieur à son pKa, les attractions électrostatiques entre le chitosane et l'échantillon Mt(K) seront favorisées à un pH acide. Cependant, la forte adsorption du chitosane à pH 4,5 peut être expliquée par l'importante charge positive du polymère, même si la charge négative de l'échantillon Mt(K) diminue à ce pH. À un pH 6,5 très proche du pKa du chitosane ($\text{pKa} = 6,6$), le mécanisme électrostatique devient faible. Il est alors possible de considérer que la fixation du chitosane sur la montmorillonite est due à des liaisons hydrogène. Celles-ci interviennent entre le chitosane et les atomes d'oxygène de la face basale de silice de la montmorillonite ou entre le chitosane et les groupements silanol et aluminol des faces latérales de la montmorillonite.

3.7.4 Modélisation pour l'élimination des cations métalliques

Les expériences précédentes ont montré que le taux d'élimination des cations métalliques par coagulation-floculation du système chitosane-Mt(K) est influencé par différents paramètres. Dans cette expérience, l'influence de trois paramètres variant à trois niveaux seront étudiés (tableau 2.4 dans la partie MÉTHODOLOGIE). Ces paramètres sont les suivants :

- la concentration des cations métalliques ;
- le pH ;
- le rapport massique (chitosane/Mt(K)).

Afin de déterminer la quantité de chitosane correspondant à une élimination maximale des cations métalliques, des essais de coagulation-floculation ont été effectués dans des solutions contenant un mélange de cations métalliques de différentes concentrations initiales. Les réponses mesurées concernent la concentration de chacun des cations métalliques et la turbidité résiduelle. Les résultats sont résumés dans le tableau 3.12.

Tableau 3.12 : Modélisation pour le taux d'élimination des cations métalliques: Plan factoriel 3^3 et réponses mesurées

Variables			Réponse			
rapport massique ($M^{2+}/Mt(K)$)	pH	rapport massique (Chitosane/ $Mt(K)$)	Turbidité résiduelle (UTN)	mmole M^{2+} éliminée/kg $Mt(K)$		
				Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}
X_1	X_2	X_3	Y_2	Y_3	Y_4	Y_5
-1	-1	-1	14,4	87	88	101
-1	-1	0	15,0	89	93	105
-1	-1	1	16,8	93	100	112
-1	0	-1	10,8	97	102	111
-1	0	0	10,9	100	106	118
-1	0	1	14,4	106	111	124
-1	1	-1	13,9	119	125	139
-1	1	0	14,5	133	143	156
-1	1	1	18,1	124	130	146
0	-1	-1	12,5	104	109	110
0	-1	0	13,3	104	110	113
0	-1	1	15,0	106	111	117
0	0	-1	9,10	123	130	143
0	0	0	9,50	128	134	150
0	0	1	11,4	110	117	131
0	1	-1	12,2	153	160	183
0	1	0	12,7	184	193	216
0	1	1	16,0	170	174	195
1	-1	-1	6,0	120	124	120
1	-1	0	6,60	110	117	110
1	-1	1	6,80	108	116	109
1	0	-1	3,90	128	134	162
1	0	0	4,00	133	140	163
1	0	1	5,40	115	128	152
1	1	-1	5,80	193	202	259
1	1	0	6,30	191	200	255
1	1	1	6,80	189	199	250

Les coefficients obtenus pour la turbidité résiduelle et leurs significations (tableau 3.13) permettent de faire les remarques suivantes :

- l'effet du rapport massique ($M^{2+}/Mt(K)$) et l'effet du rapport massique (chitosane/ $Mt(K)$) sont relativement très forts par rapport à l'effet du pH ;

- ii) les coefficients qui correspondent aux interactions du premier ordre n'ont pas tous la même importance. Ainsi, l'interaction entre le rapport massique ($M^{2+}/Mt(K)$) et le pH est la plus faible ;
- iii) les termes quadratiques sont relativement importants et montrent que le taux d'élimination passe par un maximum par rapport au rapport massique ($M^{2+}/Mt(K)$), tandis qu'il passe par un minimum par rapport au pH et au rapport massique (chitosane/ $Mt(K)$) ;
- iv) l'interaction du 2^e ordre est relativement faible.

Tableau 3.13 : Coefficients du modèle et leurs effets sur la turbidité dans l'eau distillée chargée des cations métalliques et de l'échantillon $Mt(K)$

Modèle				Effet	
Variable	Coefficient	Valeur	Nature	Intensité/signification	Sens
$x_0 = 1$	a_0	9,91	Variable factice	Moyenne obtenue par le modèle	
x_1	a_1	-4,29	Effet simple	+++	Fortement avantageux
x_2	a_2	-0,01		0	Négligeable
x_3	a_3	1,22		-	Faiblement désavantageux
x_1^2	a_{11}	-2,39	Terme quadratique	Convexité moyenne selon x_1	Maximum selon x_1
x_2^2	a_{22}	2,99		Concavité prononcée selon x_2	Minimum selon x_2
x_3^2	a_{33}	0,77		Concavité faible selon x_3	Minimum selon x_3
x_1x_2	a_{12}	-0,08	Interaction du 1 ^{er} ordre	0	Négligeable
x_1x_3	a_{13}	-0,58		+	Interaction faiblement favorable
x_2x_3	a_{23}	0,26		0	Négligeable
$x_1x_2x_3$	a_{123}	-0,21	Interaction du 2 ^e ordre	0	Négligeable

La turbidité résiduelle mesurée est donnée par la réponse suivante, obtenue après les tests de performance et après élimination des coefficients les moins significatifs :

$$y \text{ (turbidité résiduelle)} = 9,91 - 4,29X_1 + 1,22X_3 - 2,39X_1^2 + 2,99X_2^2 + 0,77X_3^2 - 0,58 X_1X_3 \quad [10]$$

La variation de la turbidité résiduelle est exprimée par les figures représentatives 3.25 et 3.26, les sept autres étant montrées en APPENDICE C.

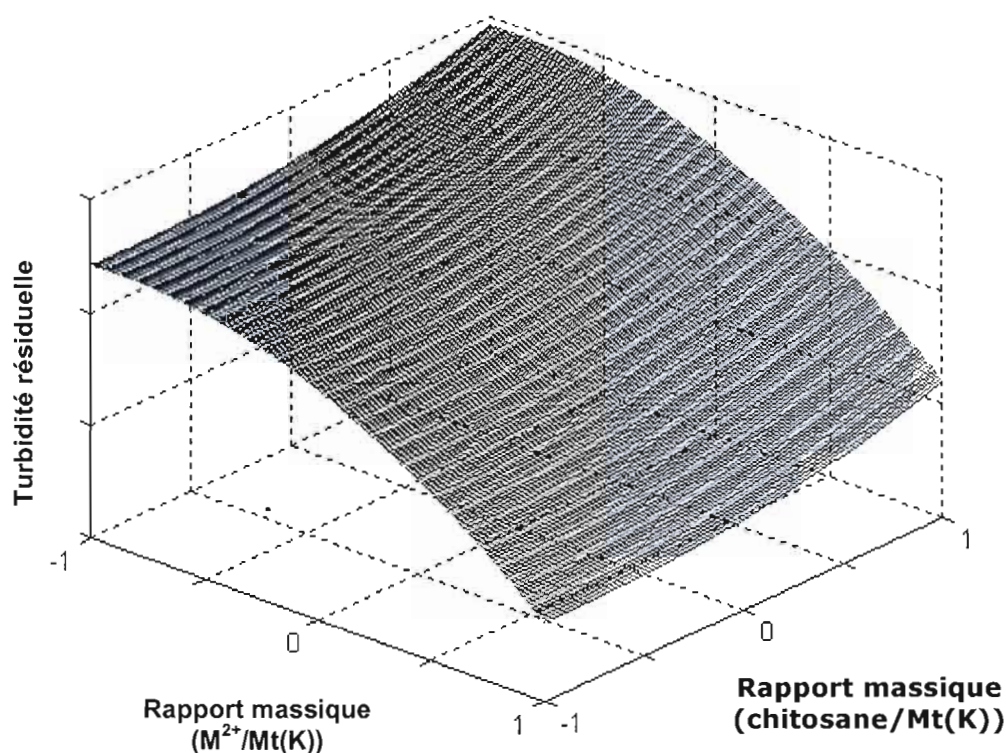


Figure 3.25 : Variation de la turbidité résiduelle en fonction du rapport massique ($M^{2+}/Mt(K)$) et du rapport massique (chitosane/ $Mt(K)$) pour l'eau distillée chargée de l'échantillon $Mt(K)$, du cobalt, du nickel et du cuivre: X_2 (pH) = 0.

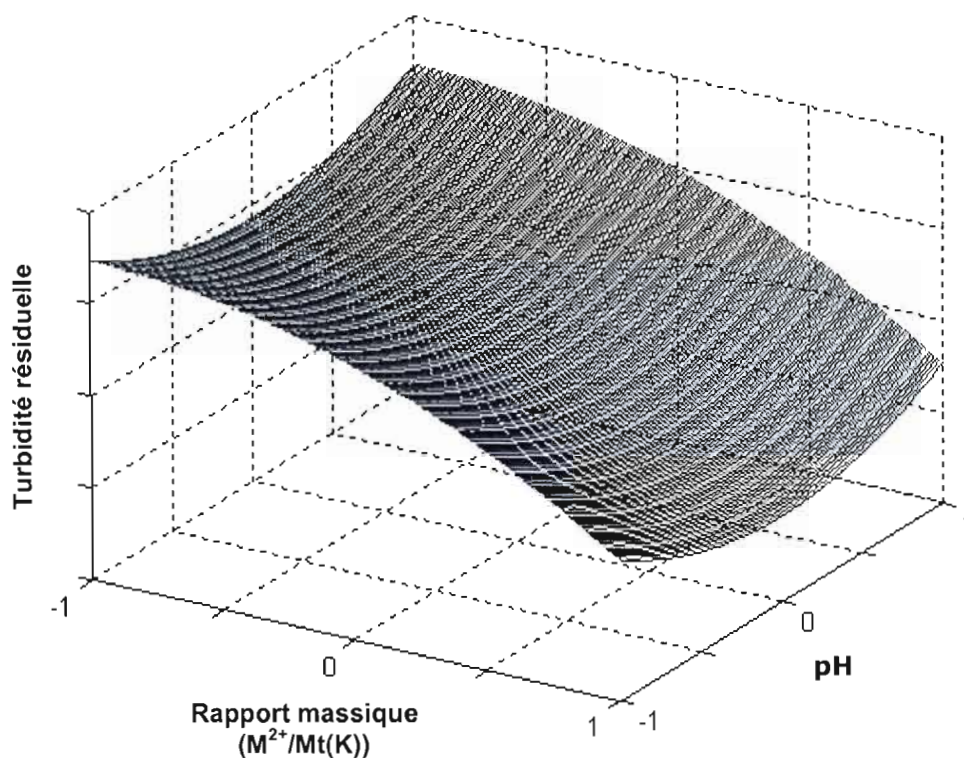


Figure 3.26 : Variation de la turbidité résiduelle en fonction du rapport massique ($M^{2+}/Mt(K)$) et du pH pour l'eau distillée chargée de l'échantillon Mt(K), du cobalt, du nickel et du cuivre : a) X_3 (rapport massique (chitosane/Mt(K))) = 1.

Les observations qui peuvent être tirées des neuf figures (APPENDICE C) qui représentent les variations de la turbidité résiduelle en fonction des trois paramètres sont résumées comme suit :

- la turbidité résiduelle tend vers sa valeur minimale pour des quantités de chitosane relativement faibles, ce qui est en concordance avec les résultats obtenus pour la modélisation de la turbidité résiduelle dans l'expérience précédente ;
- l'augmentation de la concentration des cations métalliques dans la solution entraîne une diminution de la turbidité résiduelle. Par contre, une augmentation de la quantité de chitosane dans l'intervalle choisi entraîne une augmentation de la turbidité résiduelle ;

- les trois figures de la variation de la turbidité résiduelle au rapport massique ($M^{2+}/Mt(K)$) constant montrent des valeurs minimales à pH 5,5 et une diminution continue avec la diminution de la quantité de chitosane ;
- aux pH constants, la turbidité résiduelle diminue avec l'augmentation de la concentration des cations métalliques et la diminution de la quantité de chitosane dans la solution ;
- pour des quantités de chitosane constantes dans la solution, la turbidité résiduelle passe par un minimum pour une valeur de pH 5,5 et diminue avec l'augmentation de la concentration des cations métalliques.

La mesure des concentrations des cations métalliques après coagulation floculation du système cation-chitosane-Mt(K) permet de calculer les coefficients correspondant au taux d'élimination du cobalt, du nickel et du cuivre. Elle permet aussi de donner les équations des taux d'élimination des cations exprimés en (mmole $M^{2+}/Kg Mt(K)$). Ces coefficients sont indiqués aux tableaux 3.14, 3.15 et 3.16 suivis des résultats des tests de performance (tableau 3.17). Les équations de régression pour chaque cation sont données ci-après :

$$y \text{ (cobalt)} = 124 + 18,9X_1 + 29,8X_2 - 7,11X_1^2 + 16,5X_2^2 - 5,52X_3^2 + 10,7X_1X_2 - 4,04X_1X_3 \quad [11]$$

$$y \text{ (nickel)} = 131 + 20,1X_1 + 31,0X_2 - 6,74X_1^2 + 16,3X_2^2 - 6,19X_3^2 + 10,6X_1X_2 - 3,58X_1X_3 \quad [12]$$

$$y \text{ (cuivre)} = 144 + 26,1X_1 + 44,6X_2 + 16,1X_2^2 - 6,03X_3^2 + 25,1X_1X_2 - 5,03X_1X_3 \quad [13]$$

Tableau 3.14 : Coefficients du modèle et leurs effets sur le Taux d'élimination du Co^{2+}

Modèle				Effet	
Variable	Coefficient	Valeur	Nature	Intensité/ signification	Sens
$x_0 = 1$	a_0	124	Variable factice	Moyenne obtenue par le modèle	
x_1	a_1	18,9	Effet simple	+ +	Moyennement avantageux
x_2	a_2	29,8		+ + +	Fortement avantageux
x_3	a_3	-0,15		0	Négligeable
x_1^2	a_{11}	-7,11	Terme quadratique	Convexité moyenne selon x_1	Maximum selon x_1
x_2^2	a_{22}	16,5		Concavité prononcée selon x_2	Minimum selon x_2
x_3^2	a_{33}	-5,52		Convexité moyenne selon x_3	Maximum selon x_3
x_1x_2	a_{12}	10,7	Interaction du 1 ^{er} ordre	+ +	Interaction moyennement favorable
x_1x_3	a_{13}	-4,04		-	Interaction faiblement défavorable
x_2x_3	a_{23}	1,73		0	Négligeable
$x_1x_2x_3$	a_{123}	1,21	Interaction du 2 ^e ordre	0	Négligeable

Tableau 3.15 : Coefficients du modèle et leurs effets sur le taux d'élimination du Ni^{2+}

Modèle				Effet	
Variable	Coefficient	Valeur	Nature	Intensité/signification	Sens
$x_0 = 1$	a_0	131	Variable factice	Moyenne obtenue par le modèle	
x_1	a_1	20,1	Effet simple	+ +	Moyennement avantageux
x_2	a_2	31,0		+ + +	Fortement avantageux
x_3	a_3	0,63		0	Négligeable
x_1^2	a_{11}	-6,74	Terme quadratique	Convexité moyenne selon x_1	Maximum selon x_1
x_2^2	a_{22}	16,3		Concavité prononcée selon x_2	Minimum selon x_2
x_3^2	a_{33}	-6,19		Convexité moyenne selon x_3	Maximum selon x_3
x_1x_2	a_{12}	10,6	Interaction du 1 ^{er} ordre	+ +	Interaction moyennement favorable
x_1x_3	a_{13}	-3,58		-	Interaction faiblement défavorable
x_2x_3	a_{23}	0,94		0	Négligeable
$x_1x_2x_3$	a_{123}	1,57	Interaction du 2 ^e ordre	0	Négligeable

Tableau 3.16 : Coefficients du modèle et leurs effets sur le taux d'élimination du Cu^{2+}

Modèle				Effet	
Variable	Coefficient	Valeur	Nature	Intensité/signification	Sens
$x_0 = 1$	a_0	144	Variable factice	Moyenne obtenue par le modèle	
x_1	a_1	26,1	Effet simple	+	Moyennement avantageux
x_2	a_2	44,6		+	Fortement avantageux
x_3	a_3	0,43		0	Négligeable
x_1^2	a_{11}	-1,22	Terme quadratique	0	Négligeable
x_2^2	a_{22}	16,0		Concavité prononcée selon x_2	Minimum selon x_2
x_3^2	a_{33}	-6,03		Convexité moyenne selon x_3	Maximum selon x_3
x_1x_2	a_{12}	25,1	Interaction du 1 ^{er} ordre	+	Interaction moyennement favorable
x_1x_3	a_{13}	-5,03		-	Interaction faiblement défavorable
x_2x_3	a_{23}	0,32		0	Négligeable
$x_1x_2x_3$	a_{123}	0,78	Interaction du 2 ^e ordre	0	Négligeable

Tableau 3.17 : Résumé des tests de performance pour la turbidité, et pour les taux d'élimination du cobalt, du nickel et du cuivre

	Turbidité		Taux d'élimination		
	T ₁	T ₂	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺
Y ₀ ^a	14,4	9,5	128	134	150
a ₀	15,2	9,91	124	131	144
Δa _i	0,27	0,29	2,61	2,93	3,52
R	7	7	8	8	7
1 ^{re} méthode de performance ^b	+	+	+	+	+
2 ^e méthode de performance ^b	+	+	+	+	+

T₁ : Turbidité résiduelle dans l'eau distillée chargée de l'échantillon Mt(K)

T₂ : Turbidité résiduelle dans l'eau distillée chargée de l'échantillon Mt(K) et des cations métalliques

+ indique que la méthode est exacte, - indique que la méthode est inexacte

^a exprimé en UTN pour la turbidité et en mmol cation/kg Mt(K) pour les taux d'élimination

^b voir détails dans le tableau 3.11

Les résultats obtenus pour le cobalt montrent la grande influence de la concentration de Co²⁺ et du pH sur la réponse, et le rôle relativement faible de la concentration de chitosane par rapport aux deux autres paramètres. Les termes quadratiques et les interactions sont relativement élevés, excepté l'interaction entre le pH et la concentration du chitosane. Comme dans le cas de la turbidité résiduelle, le coefficient qui correspond à l'interaction du 2^e ordre est presque négligeable par rapport aux autres coefficients.

En ce qui concerne les figures obtenues pour l'élimination du cobalt (APPENDICE C), les observations suivantes peuvent être signalées.

Les trois figures représentant la variation du taux d'élimination du Co²⁺ en fonction du pH et du rapport massique (chitosane/Mt(K)) montrent que ce taux est faible quand le pH est faible, et qu'il change en fonction du rapport massique (chitosane/Mt(K)) de la façon suivante :

- pour une faible concentration initiale de Co²⁺ (20 ppm), le taux d'élimination augmente avec l'augmentation de la quantité de chitosane ;

- pour une concentration initiale moyenne (80 ppm) de Co^{2+} le taux d'élimination passe par un maximum avant de diminuer ;
- pour une grande concentration initiale de Co^{2+} (140 ppm) le taux d'élimination diminue avec l'augmentation de la quantité de chitosane.

Les trois figures représentant la variation du taux d'élimination du Co^{2+} en fonction de la concentration initiale de Co^{2+} et du rapport massique (chitosane/Mt(K)) montrent que :

- à faible pH (pH 4,0), le taux d'élimination passe par un maximum pour un rapport massique (chitosane/Mt(K)) de 5% et un rapport massique (Co^{2+} /Mt(K)) de 5,5% soit 110 ppm de Co^{2+} ;
- à pH moyen et élevé (pH 5,5 et pH 7,0), le taux d'élimination augmente avec l'augmentation de la concentration du Co^{2+} et passe par un léger maximum pour une concentration de chitosane de 5%.

Dans les trois figures qui représentent la variation du taux d'élimination du Co^{2+} en fonction du rapport massique (Co^{2+} /Mt(K)) et du pH, il est clair que ce taux augmente avec l'augmentation de ces deux paramètres.

La variation du taux d'élimination du Ni^{2+} (tableau 3.12) et les coefficients du modèle d'élimination du Ni^{2+} (tableau 3.15) sont similaires à ceux du Co^{2+} . La réponse mesurée ainsi que les figures présentées en APPENDICE C, montrent cette similarité.

De même, les coefficients du modèle qui représente la variation du taux d'élimination du Cu^{2+} sont similaires à ceux du Co^{2+} et du Ni^{2+} , sauf que le terme quadratique par rapport au rapport massique (Cu^{2+} /Mt(K)) est négligeable.

Les figures (APPENDICE C) qui représentent la variation du taux d'élimination du Cu^{2+} en fonction du pH et du rapport massique (chitosane/Mt(K)), ainsi que les figures représentant la variation du taux d'élimination du Cu^{2+} en fonction du rapport massique (Cu^{2+} /Mt(K)) et du pH sont similaires à ceux du

Co^{2+} et Ni^{2+} . Toutefois, à pH 7,0 et à une concentration élevée (140 ppm), le taux d'élimination du cuivre a dépassé la CEC. Cet excès peut être attribué à la complexation du cuivre par le chitosane, mais aussi au fait que le cuivre commence à se précipiter au pH 7,0, surtout que les flocons décantés avaient une teinte bleue. Cet excès d'élimination s'explique donc par la précipitation du cuivre sous la forme hydroxyde $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Les conditions optimales obtenues par calcul sont récapitulées au tableau 3.18

Tableau 3.18 : Conditions optimales obtenues par calcul

Conditions Optimales	Turbidité		Taux d'élimination		
	T_1	T_2	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}
X_1	147 (0,93)*	33,8 (-0,77)	114 (0,57)	118 (0,63)	53,6 (-0,44)
X_2	5,5 (0,00)	5,5 (0,00)	4,0 (-1,00)	4,0 (-1,00)	4,0 (-1,00)
X_3	0,77 (-0,45)	0,25 (-1,00)	4,00(-0,21)	4,15 (-0,18)	4,15 (0,18)

T_1 : Turbidité résiduelle dans l'eau distillée chargée de l'échantillon Mt(K)

T_2 : Turbidité résiduelle dans l'eau distillée chargée de l'échantillon Mt(K) et des cations métalliques

* Les valeurs entre parenthèses correspondent aux valeurs adimensionnelles

Les valeurs obtenues montrent que dans l'eau distillée chargée de 3 g/L de l'échantillon Mt(K), la turbidité résiduelle minimale est obtenue à pH 5,5 et à un rapport massique (chitosane/Mt(K)) de 0,77%.

Dans l'eau distillée chargée de l'échantillon Mt(K) et des cations métalliques, le calcul donne les résultats suivants :

- la turbidité résiduelle minimale pour une concentration des cations de 33,8 ppm est obtenue à pH 5,5 et à un rapport massique (chitosane/Mt(K)) de 0,25% ;

- le taux d'élimination maximal de cobalt et de nickel à pH 4,0 est obtenu à une concentration en cations d'environ 115 ppm et à un rapport massique (chitosane/Mt(K)) d'environ 4% ;
- le taux d'élimination maximal de cuivre à pH 4,0 est obtenu à une concentration en cations d'environ 54 ppm et à un rapport massique (chitosane/Mt(K)) d'environ 4%. Mais les figures (APPENDICE C) montrent que le taux d'élimination augmente continuellement avec la concentration en cations.

3.8 Mécanismes possibles des processus mis en jeu

Cette section présente les mécanismes qui pourraient avoir lieu durant les expériences menées. Elle présente un essai de confrontation entre les résultats de certaines recherches portant sur ce sujet et les résultats expérimentaux obtenus afin d'expliquer quelques interactions qui peuvent avoir lieu durant ce mécanisme complexe.

Cette section est divisée en trois sous-sections :

- mécanismes de fixation des cations métalliques par le chitosane ;
- mécanismes de fixation des cations métalliques par l'échantillon Mt(K) ;
- mécanismes de coagulation-floculation du système cations métalliques-chitosane-montmorillonite.

3.8.1 Mécanismes de fixation des cations métalliques par le chitosane

Selon Weber et Morris (1962), l'adsorption d'un soluté sur un adsorbant poreux se déroule en trois étapes consécutives :

- la première étape est le transport de l'adsorbat vers la couche externe de l'adsorbant ;

- la deuxième étape est la diffusion de l'adsorbat dans les pores de l'adsorbant ;
- la troisième étape est l'adsorption du soluté par les surfaces internes de l'adsorbant.

En général, la troisième étape est plus rapide que les deux précédentes. La résistance à la diffusion extérieure peut diminuer suite à une agitation suffisante du milieu d'imprégnation.

Plusieurs mécanismes de fixation des cations métalliques par le chitosane ont été proposés dans la littérature. Selon Juang et Shao (2002), il semble que la fixation des cations par le chitosane s'effectue via des liaisons de coordination avec les groupements $-NH_2$. C'est comme si deux groupements $-OH$ et un groupement $-NH_2$ étaient liés à un seul cation métallique et que le quatrième site était occupé par une molécule de H_2O ou par un $-OH$ du carbone (C3). D'autres chercheurs (Kaminski et Modrzejewska, 1997 ; Oyrton, Monteiro et Airoidi, 1999) supposent qu'un seul monomère peut être impliqué dans la coordination et n'excluent pas la possibilité que deux monomères distincts d'une même chaîne ou de deux chaînes différentes participent à la formation d'un complexe stable avec le cation métallique, comme le montrent les figures 3.27, 3.28 et 3.29.

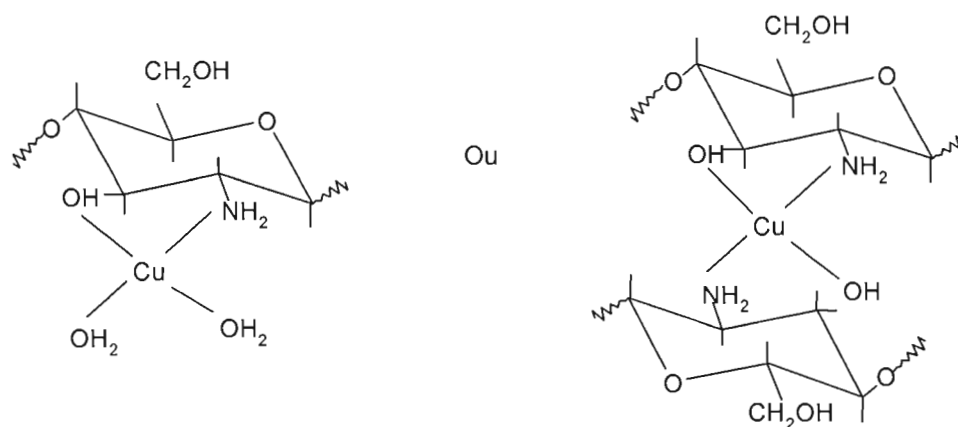


Figure 3.27 : Structure chimique de la complexation du cuivre par deux chaînes de chitosane. (Tirée de Oyrton, Monteiro et Airoidi, 1999.)

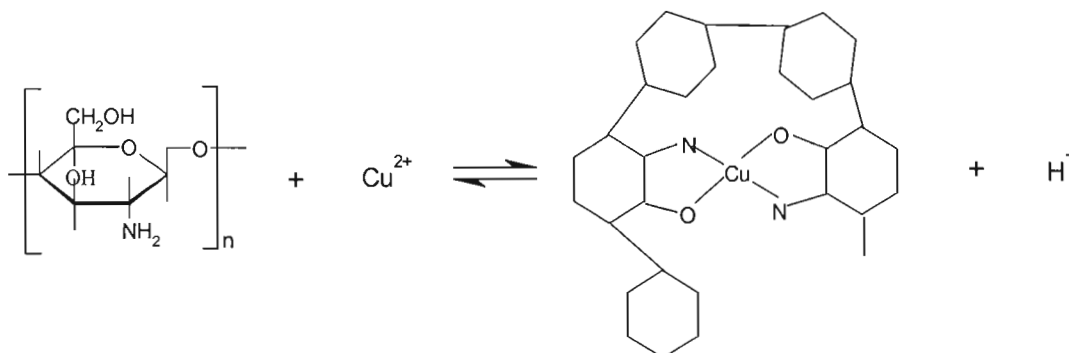


Figure 3.28 : Structure chimique de la complexation du cuivre par le chitosane. (Tirée de Kaminski et Modrzejewska 1997.)

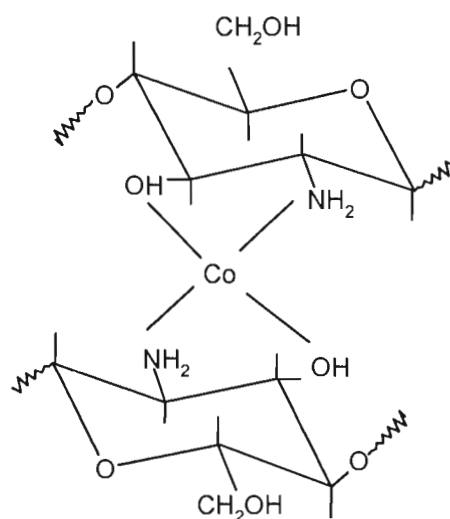


Figure 3.29 : Structure chimique de la complexation du cobalt par le chitosane. (Tirée de Huai-min et Xian-su, 2004.)

Les résultats obtenus précédemment montrent que le taux d'élimination des cations dépend du pH de la solution, ce qui suggère un mécanisme d'échange d'ions dans la fixation des cations métalliques par le chitosane.

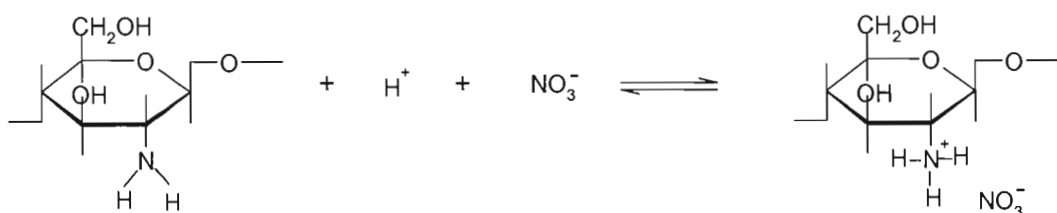
Le chitosane dont le pKa (6,6) est supérieur au pH de toute solution devient largement protoné. Par conséquent l'élimination des cations métalliques par un mécanisme d'échange d'ions, aboutira à un relâchement des protons par le chitosane.

Dans ces conditions, l'élimination des cations aura lieu par deux réactions consécutives :

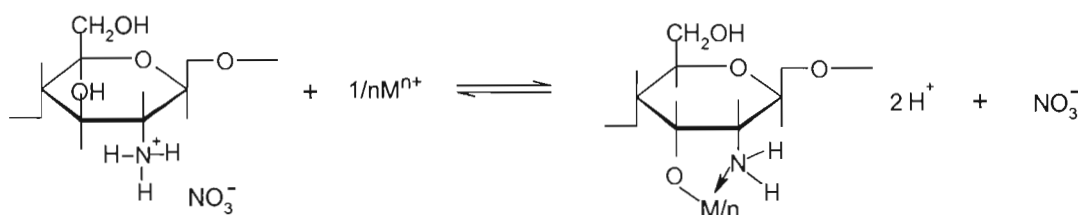
- protonation du groupement amine ;
- fixation du cation métallique par formation d'un complexe stable avec le groupement amine et l'oxygène de la fonction alcool du chitosane.

Inoue, Yoshizuka et Baba (1992), proposent le mécanisme suivant pour la fixation d'un cation dans une solution contenant le chitosane en milieu acide (présence du HNO_3).

Protonation du groupement amine



Complexation du cation de valence ($n+$) par le chitosane



Réaction globale

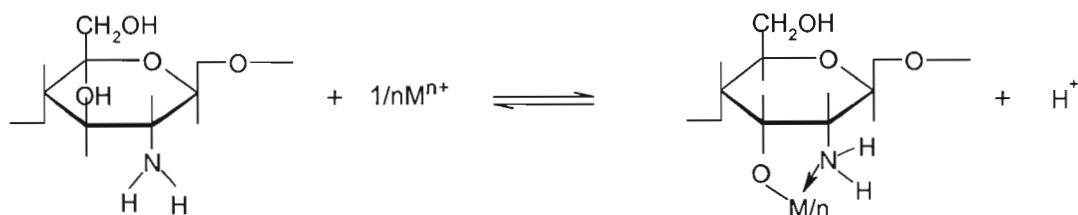


Figure 3.30 : Fixation d'un cation de valence ($n+$) par le chitosane par mécanisme d'échange d'ions. (Tirée de Inoue, Baba et Yoshizuka 1993.)

Quand le pH se rapproche du pKa du chitosane, les groupements amines vont se trouver plutôt sous forme -NH_2 non protoné et des ions métalliques hydrolysés peuvent apparaître. Dans cette région du pH les cations métalliques, surtout le cuivre, vont se combiner avec beaucoup de groupements hydroxyles. Dans ce cas l'interaction entre les cations métalliques et le chitosane aura lieu par complexation.

La forme dominante du complexe avec ces cations est supposée avoir deux groupements de -OH et un groupement de -NH_2 comme ligands. Le quatrième site est occupé soit par une molécule d'eau, soit par le groupement -OH du carbone C3 du monomère du chitosane. Dans le cas où deux groupements amines sont suffisamment proches, les métaux hydroxylés peuvent se lier à ces deux groupements en même temps.

3.8.2 Mécanismes de fixation des cations métalliques par la montmorillonite

Le rayon ionique, la charge et le degré d'hydratation de l'ion échangeable sont considérés comme les paramètres les plus importants qui affectent la capacité et le mécanisme d'élimination des cations par la montmorillonite.

Les résultats obtenus dans la section 3.6 montrent que l'affinité de l'échantillon Mt(K) avec les trois cations métalliques varie selon l'ordre suivant : $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+}$. Or, cette affinité évolue dans le même ordre que celui des rayons ioniques des cations bivalents du Co, du Ni et du Cu.

Il est nécessaire de noter que les cations métalliques peuvent exister dans la solution sous des formes autres que celle de M^{2+} , ce qui peut influencer le mécanisme de fixation de ces cations sur la montmorillonite. Des espèces comme Co(OH)^+ , Ni(OH)^+ et Cu(OH)^+ peuvent apparaître en fonction du pH de la solution. De plus, l'ajustement du pH de la solution avec le HCl introduit des ions chlorures dans la solution, ce qui peut favoriser la formation d'espèces comme CoCl^+ , NiCl^+ et CuCl^+ .

D'une manière générale, l'élimination des cations métalliques par montmorillonite est contrôlée par deux mécanismes différents (Kraepiel, Keller et Morel, 1999) :

- un indépendant du pH, est généralement attribué à l'échange des cations entre les feuillets et résulte d'une interaction électrostatique entre les cations et la charge permanente de la montmorillonite ;
- un qui dépend du pH de la solution, résulte des réactions de complexation de surface similaires à celles qui s'exercent sur les oxydes.

L'étude de la variation du taux d'élimination de chacun des cations métalliques en fonction du pH a montré que même à des pH très faibles, la montmorillonite est capable d'enlever ces cations. Cela induit que la charge négative permanente de la montmorillonite joue un rôle majeur dans ce processus et que l'élimination par échange de cations domine à un pH faible. La réaction de complexation à la surface est donnée par l'équation suivante (Bradbury et Baeyens, 1999) :



Par ailleurs, l'augmentation du taux d'élimination avec l'augmentation du pH met en jeu les sites acides localisés en bordure des feuillets de la montmorillonite. Ces sites sont les groupements silanol et aluminol qui peuvent s'ioniser selon la valeur du pH de la solution. En général, les hydroxyles des bordures ou ceux se trouvant sur les sites défectueux du cristal sont facilement accessibles, mais ne forment qu'une faible fraction de l'ensemble des hydroxyles structuraux (Viallis-Terrisse, 2000).

3.8.3 Mécanismes de coagulation-floculation du système cations métalliques-chitosane-montmorillonite

Dans cette sous-section, les interactions du système Cations métalliques-Chitosane-Montmorillonite seront étudiées. La figure 3.31 illustre les principaux constituants qui entrent en interaction dans la solution.

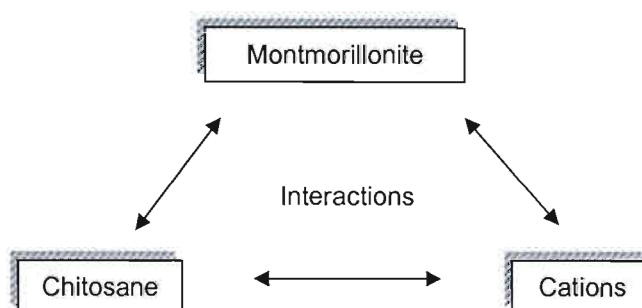


Figure 3.31 : Produits entrant en interaction.

Afin de poursuivre le phénomène de la coagulation-floculation du système cations-chitosane-Mt(K), il faut s'orienter vers la théorie des surfaces des montmorillonites et de la double couche. Une fois dans l'eau, les feuillets de montmorillonites se dispersent, permettant ainsi aux cations bivalents présents dans la solution de remplacer les cations K^+ interfoliaires et de compenser immédiatement la charge négative de la structure de la montmorillonite, formant ainsi la première couche. La couche suivante, un peu plus éloignée de la surface des feuillets, est composée à la fois par des ions positifs et des ions négatifs dont l'abondance diminue au fur et à mesure qu'on s'éloigne de la surface de la montmorillonite, comme illustré à la figure 3.32.

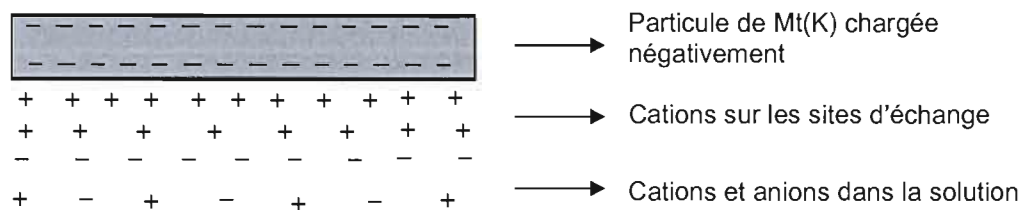


Figure 3.32 : Feuillet de montmorillonite et couches d'ions avoisinantes.

Lorsque la concentration d'ions dans la solution est faible, les particules de l'échantillon Mt(K) sont en autorépulsion par leur charge intrinsèque négative de surface. L'addition de la solution de l'échantillon Mt(K) à une solution qui contient les cations Co^{2+} , Ni^{2+} et Cu^{2+} , attire ces cations à la surface, ce qui entraînera la possibilité d'attraction de deux particules par le même cation en créant un phénomène de coagulation.

Une fois le chitosane ajouté à la solution, plusieurs mécanismes d'interaction entre la montmorillonite, les cations, le chitosane et les molécules d'eau peuvent avoir lieu. Ces mécanismes sont conditionnés par différents facteurs comme le pH, la concentration des cations échangeables, la concentration du chitosane et sa masse moléculaire, etc.

Selon Klug et Alexander (1967), lorsqu'un polymère est ajouté à une suspension aqueuse d'argile, le même processus que dans le cas d'un électrolyte aura lieu. La figure 3.33 montre l'effet de l'ajout d'un cation et d'un polymère à une suspension aqueuse d'argile.

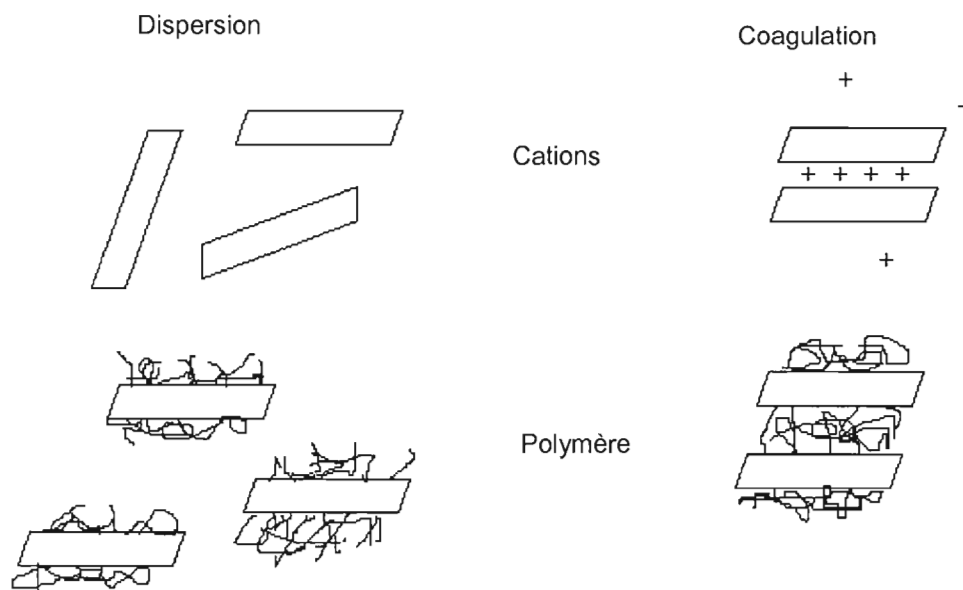
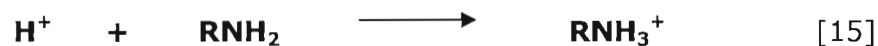


Figure 3.33 : Effet de cations et de polymères sur des particules d'argile chargées négativement dans une solution aqueuse.

Comme dans le cas de simples molécules organiques, l'initialisation du processus se fait par échange d'ions d'hydrogène ou par interaction des cations avec le polymère. Les cations bivalents sont supposés assurer des ponts entre les groupements organiques fonctionnels chargés négativement ou entre les surfaces chargées négativement de la montmorillonite, d'une part, et les groupements organiques chargés négativement, d'autre part (Sollins, Homann et Caldwell, 1996).

Klug et Alexander (1967) mentionnent que l'interaction d'un groupement amine avec la montmorillonite, dont le caractère est acide, est identique à un processus d'échange d'ions où le proton est remplacé par un groupement RNH_3^+ conformément à la réaction suivante :



Selon eux, ce processus a lieu généralement en plusieurs étapes.

De leurs côtés, Clapp et Emerson (1971) considèrent que l'interaction entre le chitosane et la montmorillonite dans un milieu acide s'effectue, en premier lieu, par un échange cationique de la même manière que dans le cas de la glucosamine. Dans ce cas le chitosane forme de fortes liaisons électrostatiques avec la montmorillonite par comparaison aux faibles liaisons d'hydrogène. Ces liaisons ne seront pas affectées par le remplacement des cations interfoliaires de la montmorillonite par d'autres cations, puisqu'il y a suffisamment de sites sur les feuillets pour adsorber le chitosane, surtout quand la CEC est plus grande que le nombre de groupements amines ajoutés.

C'est peut être pour cette raison que l'ajout du chitosane à la solution, (voir sous-section 3.7.4), avait toujours comme effet d'augmenter le taux d'élimination, excepté le cas où les concentrations des cations et du chitosane étaient toutes les deux élevées.

Selon Pusino *et al.* (1989), les groupements amines du monomère glucosamine peuvent être impliqués dans la formation des complexes avec les cations métalliques interfoliaires. À faible pH, une partie des groupements amines peut se transformer en ammonium, remplaçant ainsi les cations métalliques qui se trouvent sur les feuillets. Du fait que ce processus s'effectue par échange d'ions dans l'espace interfoliaire, chaque cation bivalent du métal de transition sera remplacé par deux groupements amines. Par analogie avec le comportement de la glucosamine (Parfitt, 1972), l'interaction entre le chitosane et la montmorillonite dans une solution de pH acide se fait principalement par une réaction d'échanges cationiques. Cette réaction intervient entre les groupements cationiques du polymère et les cations occupant les sites d'échanges à la surface des feuillets.

Ce phénomène de complexation des cations interfoliaires par le chitosane est peu probable quand ce dernier a une grande masse moléculaire. Cependant, il se peut que la complexation ait lieu à la surface de la montmorillonite ou dans la solution.

D'après Theng (1979), les polysaccharides chargés positivement sont fixés en premier lieu par un mécanisme d'échange de cations. Pour cela, ils ont une plus grande affinité avec les particules de montmorillonite que celle des espèces non chargées. Et, de plus, il y a une adhérence de toute la chaîne de polymère à la surface des particules, ce qui est en accord avec la diminution de la turbidité résiduelle en passant d'un pH 7,0 à pH 5,5.

Étant de nature bifonctionnelle, l'eau peut agir comme donneur ou récepteur des liaisons hydrogène. Sa présence à la surface adsorbante peut donc soit favoriser, soit inhiber l'interaction d'un chitosane avec cette surface. Il est important de rappeler que les molécules d'eau sur la surface des feuillets de la montmorillonite sont plus associées avec les cations échangeables qu'avec la surface du silicate, ceci parce que les oxygènes basaux des silicates de type 2 : 1 sont de faibles donneurs d'électrons. Les interactions par des liaisons d'hydrogènes entre l'eau et la surface sont relativement faibles.

Par conséquent, lorsque les groupements amines se transforment en ammonium, le chitosane se fixe à la surface des feuillets par des réactions d'échange avec les cations métalliques à la surface de ces feuillets. Par contre, la fixation du chitosane aura lieu par interaction avec les cations échangeables lorsque les groupements fonctionnels polaires, $-NH_2$ et $-OH$, sont non chargés.

Il est nécessaire de mentionner que le chitosane à pH relativement élevé est un faible flocculant des suspensions de montmorillonite car, dans la solution, les molécules se présentent sous forme d'unités enroulées plutôt que comme des chaînes étendues.

Actuellement, il est, en général, admis que l'agrégation des particules de montmorillonite dispersées par chitosane est le résultat des ponts interparticulaires formés par les macromolécules quand elles s'adsorbent sur plus d'une particule (Chen, Chen et Wu, 2003). La formation des ponts entre les particules colloïdales par le chitosane et la réduction de charge par les contreions sont tous deux impliqués dans le processus de coagulation-floculation.

L'expérience de la floculation de la montmorillonite dans l'eau distillée par le chitosane, qui a une charge opposée à celles des particules, a montré que le chitosane peut entraîner la floculation en l'absence d'électrolytes. Dans ce cas, la neutralisation de la charge par l'adsorption du chitosane est d'une importance majeure. Ceci montre que le phénomène de la coagulation et celui de la floculation sont tous les deux impliqués lorsque le chitosane est utilisé. La figure 3.34 présente une illustration du mécanisme des interactions possibles à l'intérieur du système chitosane-montmorillonite-cations métalliques.

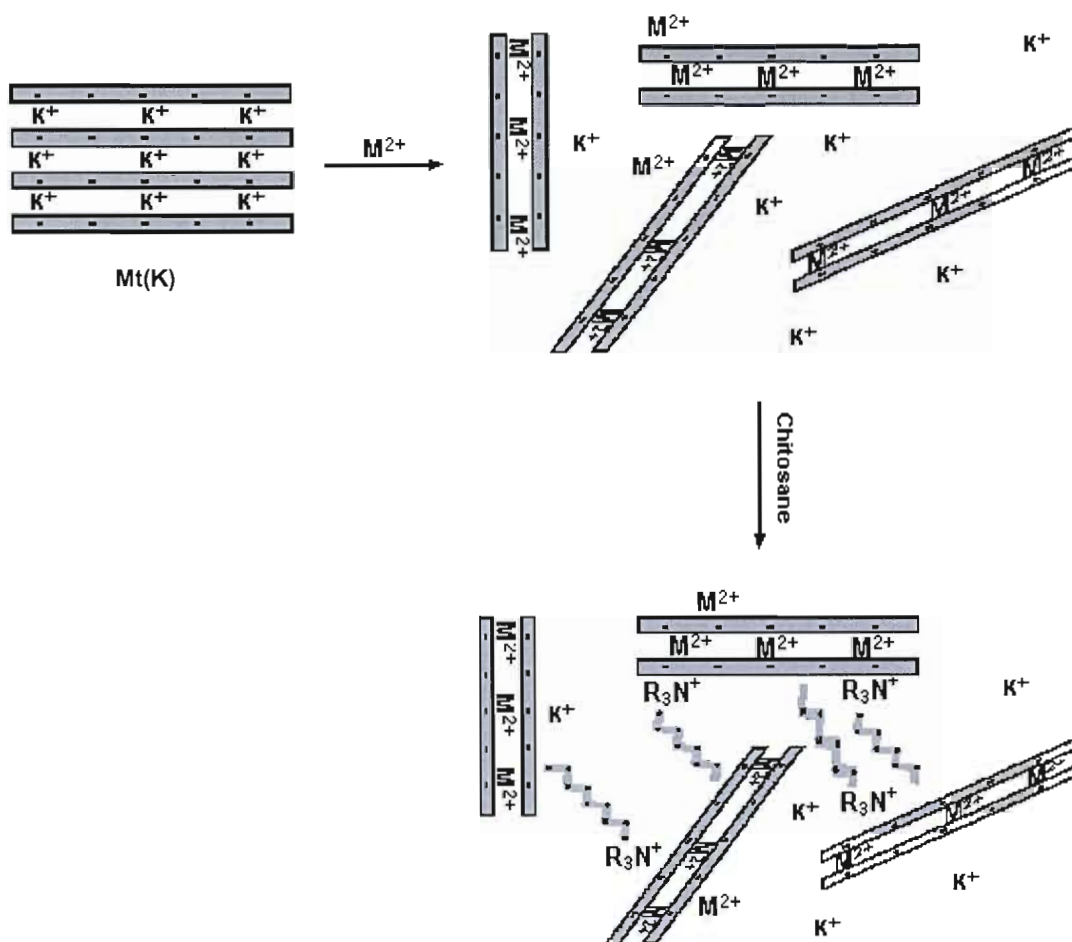


Figure 3.34 : représentation schématique des interactions Chitosane-montmorillonite-cations métalliques.

La floculation d'une suspension diluée de montmorillonite par le chitosane, qui implique à la fois l'adsorption et la formation de ponts interparticulaires par les macromolécules, va devenir plus facile lorsque les particules de montmorillonite ont été rapprochées les unes des autres par les cations métalliques bivalents. La flexibilité de la chaîne du chitosane et sa polyfonctionnalité permettent au chitosane d'adapter plusieurs conformations à la surface et d'être attaché aux particules de montmorillonite par de nombreuses liaisons.

Les résultats obtenus montrent que le chitosane est un coagulant effectif pour la montmorillonite à des concentrations faibles. Cependant, une concentration de chitosane relativement élevée entraîne une augmentation de la turbidité résiduelle. Dans ce dernier cas, il est possible que les chaînes de chitosane ajoutées en excès aient saturé les surfaces des particules colloïdales. Ainsi, il ne reste plus de sites disponibles pour la formation de ponts de polymères.

En résumé les principaux mécanismes de fixation du chitosane sur la montmorillonite sont résumés par :

- l'interaction du type ammonium quaternaire entre les groupements amines du chitosane et les hydrogènes des groupements silanol et aluminol des montmorillonites ;
- l'intermédiaire des cations métalliques ;
- des liaisons hydrogène avec l'eau d'hydratation des montmorillonites ;
- des liaisons hydrogène avec la surface des montmorillonites ;
- d'autres modes de fixation sont aussi possibles, comme l'adsorption sous forme d'anions sur les bordures aluminiques à pH acide.

CONCLUSION

La présente recherche avait deux objectifs principaux. Le premier concerne l'étude de la performance du chitosane et de la montmorillonite dans l'élimination des cations métalliques Co^{2+} , Ni^{2+} et Cu^{2+} dans une solution aqueuse et ceci, dans différentes conditions expérimentales. Le second objectif de cette recherche consistait en l'étude de l'effet de l'utilisation combinée du chitosane et de la montmorillonite dans l'élimination de ces cations. Dans ce dernier cas, des modèles mathématiques ont été utilisés afin de déterminer les conditions favorables à une élimination maximale des cations métalliques et de la turbidité résiduelle. Différents paramètres ont été étudiés, soient le pH, le rapport massique (chitosane/montmorillonite), la concentration des cations métalliques ainsi que le rapport massique (cation métallique/montmorillonite).

Les résultats obtenus dans cette recherche permettent de tirer les conclusions suivantes.

Le chitosane, extrait de carapaces de crevettes, a montré une grande efficacité dans l'élimination des trois cations de métaux de transition étudiés. Cette efficacité augmente avec l'augmentation du pH et de la concentration des cations dans la solution. La capacité d'adsorption maximale du chitosane trouvée pour chacun des cations à pH 6,8 est respectivement de 76,3 mg/g pour le cobalt, 89,3 mg/g pour le nickel et 112 mg/g pour le cuivre.

La modification de la montmorillonite naturelle ne fait qu'augmenter sa capacité à fixer le cobalt, le nickel et le cuivre. Les montmorillonites obtenues sont classées selon le degré de leur efficacité, comme suit :

Mt naturelle < Mt(Mg) < Mt(Ca) < Mt(Na) ~ Mt(K).

Les essais effectués avec l'échantillon Mt(K) ont montré que la capacité d'élimination des cations augmente, lorsque le pH de la solution augmente et lorsque la concentration de ces cations augmente. Ainsi, la capacité maximale de l'échantillon Mt(K) à fixer chacun des trois cations à pH 6,8 est respectivement de 20,5 mg/g pour le cobalt, 22,7 mg/g pour le nickel est 26,5 mg/g pour le cuivre.

Dans certaines conditions, l'utilisation combinée du chitosane et de l'échantillon Mt(K) induit une synergie notable dans l'élimination des cations métalliques. Un rapport massique (chitosane/Mt(K)) d'environ 5% donne le meilleur taux d'élimination à pH 6,8 et pour une concentration de 20-100 ppm de Co^{2+} , Ni^{2+} et Cu^{2+} .

La modélisation pour l'élimination de la turbidité causée par l'échantillon Mt(K) dans l'eau distillée montre que le chitosane est un flocculant efficace même à de très faibles concentrations. La turbidité résiduelle minimale est obtenue pour un pH de 5,4 et pour un rapport massique (chitosane/Mt(K)) de 0,6%.

La modélisation pour l'élimination des cations métalliques par coagulation-floculation du système cation métallique-chitosane-Mt(k) a montré qu'une augmentation excessive de la quantité de chitosane dans la solution peut influencer négativement la fixation des cations par l'échantillon Mt(K). Par contre, une augmentation du pH et de la concentration des cations dans la solution entraîne une augmentation de la quantité des cations métalliques éliminés.

Cette technique d'élimination des cations de trois métaux de transition peut être généralisée pour couvrir d'autres métaux, surtout les métaux lourds.

Un développement du processus étudié dans cette recherche permet d'en trouver des applications technologiques semi-industrielles. Ces applications peuvent avoir lieu dans le traitement des eaux usées des industries électrochimique et dans la démétallisation des eaux contaminée par les activités minières.

Quelques recommandations intéressantes pour compléter le présent travail sont proposées ci-après :

- Étudier l'influence de la température et de la force ionique sur la performance de la coagulation-floculation.
- Étudier la performance du chitosane et de la montmorillonite pour d'autres métaux.
- Mesurer le potentiel zêta du mélange durant les processus de coagulation-floculation et de décantation.
- Effectuer des analyses chimiques qui permettent de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu.
- Effectuer des essais sur des eaux usées industrielles.
- Faire des optimisations de paramètres opératoires.

SOMMAIRE DES APPENDICES

Titre	Page
APPENDICE A	
MÉTHODE DE CALCUL.....	123
APPENDICE B	
ÉQUATIONS DES FIGURES	125
B.1 Équations de modélisation pour la réduction de la turbidité dans l'eau distillée chargée de l'échantillon Mt(K)	125
B.2 Équations de modélisation pour la réduction de la turbidité pour l'eau distillée chargée de l'échantillon Mt(K), du cobalt, du nickel et du cuivre.....	126
B.3 Équations de modélisation pour l'augmentation du taux d'élimination du cobalt pour l'eau distillée chargée de l'échantillon Mt(K), du cobalt, du nickel et du cuivre.....	127
B.4 Équations de modélisation pour l'augmentation du taux d'élimination du nickel dans l'eau distillée chargée de l'échantillon Mt(K), du cobalt, du nickel et du cuivre.....	128
B.5 Équations de modélisation pour l'augmentation du taux d'élimination du cuivre pour l'eau distillée chargée de l'échantillon Mt(K), du cobalt, du nickel et du cuivre.....	129
APPENDICE C	
LISTE DES FIGURES ET FIGURES DES ESSAIS DE MODÉLISATION	130
C.1 Liste des figures	130
C.2 Figures	133

C.2.1 Coagulation-floculation de l'échantillon Mt(K) par le chitosane dans l'eau distillée.....	133
C.2.2 Coagulation-floculation du système Mt(K)-chitosane-cations métalliques	137
C.2.2.1 Modélisation pour la réduction de la turbidité pour l'eau distillée chargée de l'échantillon Mt(K), du cobalt, du nickel et du cuivre	137
C.2.2.2 Modélisation pour l'augmentation du taux d'élimination du cobalt pour l'eau distillée chargée de l'échantillon Mt(K), du cobalt, du nickel et du cuivre....	141
C.2.2.3 Modélisation pour l'augmentation du taux d'élimination du nickel pour l'eau distillée chargée de l'échantillon Mt(K), du cobalt, du nickel et du cuivre....	146
C.2.2.4 Modélisation pour l'augmentation du taux d'élimination du cuivre pour l'eau distillée chargée de l'échantillon Mt(K), du cobalt, du nickel et du cuivre....	151

APPENDICE A

MÉTHODE DE CALCUL

A.1 Calcul des coefficients de la forme adimensionnelle du modèle polynômial

L'équation générale de la réponse calculée (y) en fonction des différents coefficients et paramètres, ainsi que les formules de calcul des coefficients sont présentées ci-après :

$$y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_{11}X_1^2 + a_{22}X_2^2 + a_{33}X_3^2 + a_{12}X_1X_2 + a_{13}X_1X_3 + a_{23}X_2X_3 + a_{123}X_1X_2X_3 \quad [A1]$$

$$a_0 = Y_0 - \frac{2}{3}(a_{11} + a_{22} + a_{33}) \quad [A2]$$

$$a_i = \frac{\sum_{k=1}^{27} X_{ik} \cdot Y_k}{\sum_{k=1}^{27} X_{ik}^2} \quad [A3]$$

$$a_{ij} = \frac{\sum_{k=1}^{27} (X_i \cdot X_j)_k \cdot Y_k}{\sum_{k=1}^{27} (X_i \cdot X_j)_k^2} \quad [A4]$$

$$a_{ii} = \frac{\sum_{k=1}^{27} (X_i^2 - 2/3)_k \cdot Y_k}{\sum_{k=1}^{27} (X_i^2 - 2/3)_k^2} \quad [A5]$$

$$a_{ih} = \frac{\sum_{k=1}^{27} (X_i \bullet X_h)_k \bullet Y_k}{\sum_{k=1}^{27} (X_i \bullet X_h)_k^2} \quad [A6]$$

$$a_{ijk} = \frac{\sum_{k=1}^{27} (X_i \bullet X_j \bullet X_k)_k \bullet Y_k}{\sum_{k=1}^{27} (X_i \bullet X_j \bullet X_k)_k^2} \quad [A7]$$

A.2 Conversion des variables optimales adimensionnelles en paramètres réels

Le calcul des valeurs optimales s'effectue en annulant les dérivées premières dans l'équation de la réponse (y) par rapport à chacun des paramètres, puis en résolvant les trois équations à trois inconnues qui en résultent.

Ce calcul permet de savoir les valeurs adimensionnelles (X_i) optimales pour les trois paramètres étudiés. À partir de ces valeurs, le calcul des valeurs réelles (x_i) se fait par la formule suivante :

$$x_i = \Delta x_i \bullet X_i + x_i^{med} \quad [A8]$$

avec :

- Δx_i est la moitié de la différence entre la valeur réelle maximale et la valeur réelle minimale du paramètre en question ;
- x_i^{med} représente la valeur réelle du niveau moyen ($X_i = 0$) du même paramètre.

Pour plus de détails sur la méthode de calcul voir (Azzouz et al. 2002).

A.3 Microprogramme Matlab pour la représentation tridimensionnelle des surfaces de réponse

Les équations des figures (Z) sont obtenues en annulant un des paramètres dans l'équation de la réponse (y) et en éliminant les coefficients les moins significatifs. Le premier et le deuxième, paramètres non annulés parmi les trois paramètres seront représentés par X et Y respectivement. Les figures sont tracées avec le logiciel MATLAB 7.1 en utilisant la formule suivante :

```
[X,Y] = meshgrid([-1:0.01:1]);
Z = (À ajouter l'équation obtenue);
plot3(X,Y,Z)
grid on
```

APPENDICE B

ÉQUATIONS DES FIGURES

B.1 Équations de modélisation pour la réduction de la turbidité dans l'eau distillée chargée de l'échantillon Mt(K)

$$y = 15,2 + 3,69X_1 - 1,70X_1^2 + 3,10X_2^2 + 1,20X_3^2 + 1,15 X_1X_3 - 0,47X_2X_3 \quad [B1]$$

$$X_1 = -1$$

$$Z = 9,79 - 1,15*Y - 0,47*X*Y + 3,10*X^2 + 1,20*Y^2; \quad [B1.1]$$

$$X_1 = 0$$

$$Z = 15,2 - 0,47*X*Y + 3,10*X^2 + 1,20*Y^2; \quad [B1.2]$$

$$X_1 = 1$$

$$Z = 17,2 + 1,15*Y - 0,47*X*Y + 3,10*X^2 + 1,20*Y^2; \quad [B1.3]$$

$$X_2 = -1$$

$$Z = 18,3 + 3,69*X + 0,47*Y + 1,15*X*Y - 1,70*X^2 + 1,20*Y^2; \quad [B1.4]$$

$$X_2 = 0$$

$$Z = 15,2 + 3,69*X + 1,15*X*Y - 1,70*X^2 + 1,20*Y^2; \quad [B1.5]$$

$$X_2 = 1$$

$$Z = 18,3 + 3,69*X - 0,47*Y + 1,15*X*Y - 1,70*X^2 + 1,20*Y^2; \quad [B1.6]$$

$$X_3 = -1$$

$$Z = 16,4 + 2,54*X + 0,47*Y - 1,70*X^2 + 3,10*Y^2; \quad [B1.7]$$

$$X_3 = 0$$

$$Z = 15,2 + 3,69*X - 1,70*X^2 + 3,10*Y^2; \quad [B1.8]$$

$$X_3 = 1$$

$$Z = 16,4 + 4,84*X - 0,47*Y - 1,70*X^2 + 3,10*Y^2; \quad [B1.9]$$

B.2 Équations de modélisation pour la réduction de la turbidité pour l'eau distillée chargée de l'échantillon Mt(K), du cobalt, du nickel et du cuivre

$$y = 9,91 - 4,29X_1 + 1,22X_3 - 2,39X_1^2 + 2,99X_2^2 + 0,77X_3^2 - 0,58 X_1X_3 \quad [B2]$$

$$X_1 = -1$$

$$Z = 11,8 + 1,80*Y + 2,99*X^2 + 0,77*Y^2; \quad [B2.1]$$

$$X_1 = 0$$

$$Z = 9,91 + 1,22*Y + 2,99*X^2 + 0,77*Y^2; \quad [B2.2]$$

$$X_1 = 1$$

$$Z = 3,23 + 0,64*Y + 2,99*X^2 + 0,77*Y^2; \quad [B2.3]$$

$$X_2 = -1$$

$$Z = 12,9 - 4,29*X + 1,22*Y - 0,58*X*Y - 2,39*X^2 + 0,77*Y^2; \quad [B2.4]$$

$$X_2 = 0$$

$$Z = 9,91 - 4,29*X + 1,22*Y - 0,58*X*Y - 2,39*X^2 + 0,77*Y^2; \quad [B2.5]$$

$$X_2 = 1$$

$$Z = 12,9 - 4,29*X + 1,22*Y - 0,58*X*Y - 2,39*X^2 + 0,77*Y^2; \quad [B2.6]$$

$$X_3 = -1$$

$$Z = 9,45 - 3,71*X - 2,39*X^2 + 2,99*Y^2; \quad [B2.7]$$

$$X_3 = 0$$

$$Z = 9,91 - 4,29*X - 2,39*X^2 + 2,99*Y^2; \quad [B2.8]$$

$$X_3 = 1$$

$$Z = 11,9 - 4,87*X - 2,39*X^2 + 2,99*Y^2; \quad [B2.9]$$

B.3 Équations de modélisation pour l'augmentation du taux d'élimination du cobalt pour l'eau distillée chargée de l'échantillon Mt(K), du cobalt, du nickel et du cuivre

$$y = 124 + 18,9X_1 + 29,8X_2 - 7,11X_1^2 + 16,5X_2^2 - 5,52X_3^2 + 10,7X_1X_2 - 4,04X_1X_3 \quad [B3]$$

$$X_1 = -1$$

$$Z = 98,0 + 19,0X + 4,03Y + 16,5X^2 - 5,52Y^2; \quad [B3.1]$$

$$X_1 = 0$$

$$Z = 124 + 29,8X + 16,5X^2 - 5,52Y^2; \quad [B3.2]$$

$$X_1 = 1$$

$$Z = 136 + 40,5X - 4,03Y + 16,5X^2 - 5,52Y^2; \quad [B3.3]$$

$$X_2 = -1$$

$$Z = 111 + 8,15X - 4,03XY - 7,11X^2 - 5,52Y^2; \quad [B3.4]$$

$$X_2 = 0$$

$$Z = 124 + 19,0X - 4,03XY - 7,11X^2 - 5,52Y^2; \quad [B3.5]$$

$$X_2 = 1$$

$$Z = 170 + 29,6X - 4,03XY - 7,11X^2 - 5,52Y^2; \quad [B3.6]$$

$$X_3 = -1$$

$$Z = 118 + 22,9X + 29,8Y + 10,7XY - 7,11X^2 + 16,5Y^2; \quad [B3.7]$$

$$X_3 = 0$$

$$Z = 124 + 19X + 29,8Y + 10,7XY - 7,11X^2 + 16,5Y^2; \quad [B3.8]$$

$$X_3 = 1$$

$$Z = 118 + 14,8X + 29,8Y + 10,7XY - 7,11X^2 + 16,5Y^2; \quad [B3.9]$$

B.4 Équations de modélisation pour l'augmentation du taux d'élimination du nickel pour l'eau distillée chargée de l'échantillon Mt(K), du cobalt, du nickel et du cuivre

$$y = 131 + 20,1X_1 + 31,0X_2 - 6,74X_1^2 + 16,3X_2^2 - 6,19X_3^2 + 10,6X_1X_2 - 3,58X_1X_3 \quad [B4]$$

$$X_1 = -1$$

$$Z = 104 + 20,5X + 3,58Y + 16,3X^2 - 6,19Y^2; \quad [B4.1]$$

$$X_1 = 0$$

$$Z = 131 + 31,0X + 16,3X^2 - 6,19Y^2; \quad [B4.2]$$

$$X_1 = 1$$

$$Z = 144 + 41,6X - 3,58Y + 16,3X^2 - 6,19Y^2; \quad [B4.3]$$

$$X_2 = -1$$

$$Z = 116 + 9,50X - 3,58XY - 6,74X^2 - 6,19Y^2; \quad [B4.4]$$

$$X_2 = 0$$

$$Z = 131 + 20,1X - 3,58XY - 6,74X^2 - 6,19Y^2; \quad [B4.5]$$

$$X_2 = 1$$

$$Z = 178 + 30,6X - 3,58XY - 6,74X^2 - 6,19Y^2; \quad [B4.6]$$

$$X_3 = -1$$

$$Z = 125 + 23,6X + 31,0Y + 10,6XY - 6,74X^2 + 16,3Y^2; \quad [B4.7]$$

$$X_3 = 0$$

$$Z = 131 + 20,1X + 31,0Y + 10,6XY - 6,74X^2 + 16,3Y^2; \quad [B4.8]$$

$$X_3 = 1$$

$$Z = 125 + 16,5X + 31,0Y + 10,6XY - 6,74X^2 + 16,3Y^2; \quad [B4.9]$$

B.5 Équations de modélisation pour l'augmentation du taux d'élimination du cuivre pour l'eau distillée chargée de l'échantillon Mt(K), du cobalt, du nickel et du cuivre

$$y = 144 + 26,1X_1 + 44,6X_2 + 16,1X_2^2 - 6,03X_3^2 + 25,1X_1X_2 - 5,03X_1X_3 \quad [B5]$$

$$\mathbf{X_1 = -1}$$

$$Z = 118 + 19,4X + 5,03Y + 16,0X^2 - 6,03Y^2; \quad [B5.1]$$

$$\mathbf{X_1 = 0}$$

$$Z = 144 + 44,6X + 16,0X^2 - 6,03Y^2; \quad [B5.2]$$

$$\mathbf{X_1 = 1}$$

$$Z = 170 + 69,7X - 5,03Y + 16,0X^2 - 6,03Y^2; \quad [B5.3]$$

$$\mathbf{X_2 = -1}$$

$$Z = 116 + 0,94X - 5,03XY - 6,03Y^2; \quad [B5.4]$$

$$\mathbf{X_2 = 0}$$

$$Z = 144 + 26,1X - 5,03XY - 6,03Y^2; \quad [B5.5]$$

$$\mathbf{X_2 = 1}$$

$$Z = 205 + 51,2X - 5,03XY - 6,03Y^2; \quad [B5.6]$$

$$\mathbf{X_3 = -1}$$

$$Z = 138 + 31,1X + 44,6Y + 25,1XY + 16,0Y^2; \quad [B5.7]$$

$$\mathbf{X_3 = 0}$$

$$Z = 144 + 26,1X + 44,6Y + 25,1XY + 16,0Y^2; \quad [B5.8]$$

$$\mathbf{X_3 = 1}$$

$$Z = 138 + 21,0X + 44,6Y + 25,1XY + 16,0Y^2; \quad [B5.9]$$

APPENDICE C

LISTE DES FIGURES ET FIGURES DES ESSAIS DE MODÉLISATION

C.1 Liste des figures

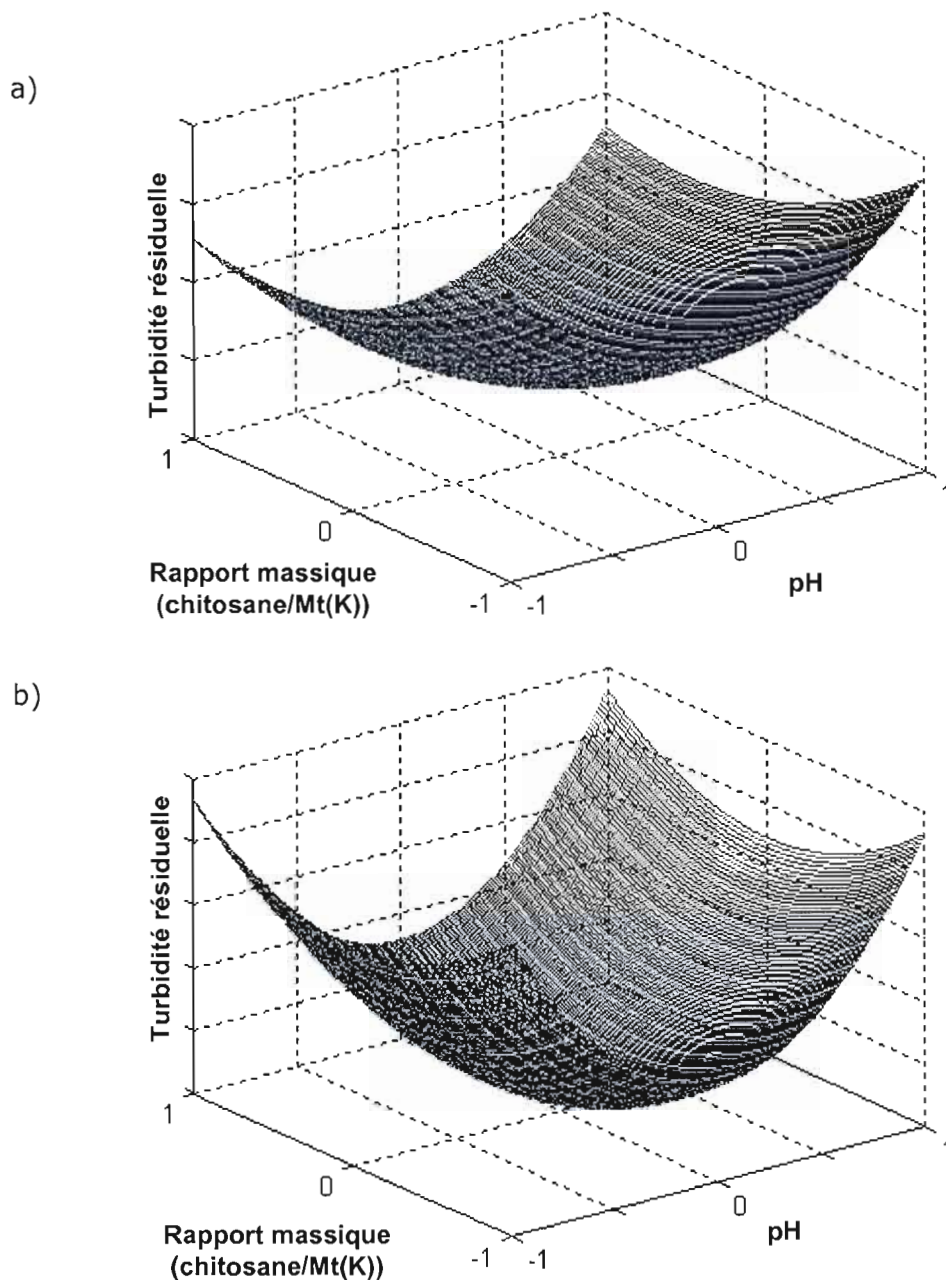
Figure	Page
C-1 Variation de la turbidité résiduelle en fonction du pH et du rapport massique (chitosane/Mt(K)) pour l'eau distillée chargée de l'échantillon Mt(K) : a) X_1 (masse de l'échantillon Mt(K)) = - 1 ; b) X_1 (masse de l'échantillon Mt(K)) = 0	133
C-2 Variation de la turbidité résiduelle en fonction de la masse de l'échantillon Mt(K) et du rapport massique (chitosane/Mt(K)) pour l'eau distillée chargée de l'échantillon Mt(K) : a) X_2 (pH) = - 1 ; b) X_2 (pH) = 0 ; c) X_2 (pH) = 1	135
C-3 Variation de la turbidité résiduelle en fonction de la masse de l'échantillon Mt(K) et du pH pour l'eau distillée chargée de l'échantillon Mt(K) : a) X_3 (rapport massique (chitosane/Mt(K))) = - 1 ; b) X_3 (rapport massique (chitosane/Mt(K))) = 0 ; c) X_3 (rapport massique (chitosane/Mt(K))) = 1	136
C-4 Variation de la turbidité résiduelle en fonction du pH et du rapport massique (chitosane/Mt(K)) pour l'eau distillée chargée de l'échantillon Mt(K), du cobalt, du nickel et du cuivre : a) X_1 (rapport massique (M^{2+} /Mt(K))) = - 1 ; b) X_1 (rapport massique (M^{2+} /Mt(K))) = 0 ; c) X_1 (rapport massique (M^{2+} /Mt(K))) = 1	138

C-5	Variation de la turbidité résiduelle en fonction du rapport massique ($M^{2+}/Mt(K)$) et du rapport massique (chitosane/ $Mt(K)$) pour l'eau distillée chargée de l'échantillon $Mt(K)$, du cobalt, du nickel et du cuivre : a) X_2 (pH) = - 1 ; b) X_2 (pH) = 1.....	139
C-6	Variation de la turbidité résiduelle en fonction du rapport massique ($M^{2+}/Mt(K)$) et du pH pour l'eau distillée chargée de l'échantillon $Mt(K)$, du cobalt, du nickel et du cuivre : a) X_3 (rapport massique (chitosane/ $Mt(K)$)) = - 1 ; b) X_3 (rapport massique (chitosane/ $Mt(K)$)) = 0	140
C-7	Variation du taux d'élimination du Cobalt en fonction du pH et du rapport massique (chitosane/ $Mt(K)$) pour l'eau distillée chargée de l'échantillon $Mt(K)$, du cobalt, du nickel et du cuivre : a) X_1 (rapport massique ($M^{2+}/Mt(K)$)) = - 1 ; b) X_1 (rapport massique ($M^{2+}/Mt(K)$)) = 0 ; c) X_1 (rapport massique ($M^{2+}/Mt(K)$)) = 1	142
C-8	Variation du taux d'élimination du Cobalt en fonction du rapport massique ($Co^{2+}/Mt(K)$) et du rapport massique (chitosane/ $Mt(K)$) pour l'eau distillée chargée de l'échantillon $Mt(K)$, du cobalt, du nickel et du cuivre : a) X_2 (pH) = - 1 ; b) X_2 (pH) = 0 ; c) X_2 (pH) = 1	143
C-9	Variation du taux d'élimination du Cobalt en fonction du rapport ($Co^{2+}/Mt(K)$) et du pH pour l'eau distillée chargée de l'échantillon $Mt(K)$, du cobalt, du nickel et du cuivre : a) X_3 (rapport massique (chitosane/ $Mt(K)$)) = - 1 ; b) X_3 (rapport massique (chitosane/ $Mt(K)$)) = 0 ; c) X_3 (rapport massique (chitosane/ $Mt(K)$)) = 1	145
C-10	Variation du taux d'élimination du nickel en fonction du pH et du rapport massique (chitosane/ $Mt(K)$) pour l'eau distillée chargée de l'échantillon $Mt(K)$, du cobalt, du nickel et du cuivre : a) X_1 (rapport massique $M^{2+}/Mt(K)$)) = - 1 ; b) X_1 (rapport massique ($M^{2+}/Mt(K)$)) = 0 ; c) X_1 (rapport massique ($M^{2+}/Mt(K)$)) = 1	147
C-11	Variation du taux d'élimination du nickel en fonction du rapport massique ($Ni^{2+}/Mt(K)$) et du rapport massique (chitosane/ $Mt(K)$) pour l'eau distillée chargée de l'échantillon $Mt(K)$, du cobalt, du nickel et du cuivre: a) X_2 (pH) = - 1 ; b) X_2 (pH) = 0 ; c) X_2 (pH) = 1	148

- C-12 Variation du taux d'élimination du nickel en fonction du rapport ($\text{Ni}^{2+}/\text{Mt(K)}$) et du pH pour l'eau distillée chargée de l'échantillon Mt(K), du cobalt, du nickel et du cuivre : a) X_3 (rapport massique (chitosane/Mt(K))) = - 1 ; b) X_3 (rapport massique (chitosane/Mt(K))) = 0 ; c) X_3 (rapport massique (chitosane/Mt(K))) = 1 150
- C-13 Variation du taux d'élimination du cuivre en fonction du pH et du rapport massique (chitosane/Mt(K)) pour l'eau distillée chargée de l'échantillon Mt(K), du cobalt, du nickel et du cuivre : a) X_1 (rapport massique ($\text{M}^{2+}/\text{Mt(K)}$)) = - 1 ; b) X_1 (rapport massique ($\text{M}^{2+}/\text{Mt(K)}$)) = 0 ; c) X_1 (rapport massique ($\text{M}^{2+}/\text{Mt(K)}$)) = 1 152
- C-14 Variation du taux d'élimination du cuivre en fonction du rapport massique ($\text{Cu}^{2+}/\text{Mt(K)}$) et du rapport massique (chitosane/Mt(K)) pour l'eau distillée chargée de l'échantillon Mt(K), du cobalt, du nickel et du cuivre : a) X_2 (pH) = - 1 ; b) X_2 (pH) = 0 ; c) X_2 (pH) = 1 153
- C-15 Variation du taux d'élimination du cuivre en fonction du rapport ($\text{Cu}^{2+}/\text{Mt(K)}$) et du pH pour l'eau distillée chargée de l'échantillon Mt(K), du cobalt, du nickel et du cuivre : a) X_3 (rapport massique (chitosane/Mt(K))) = - 1 ; b) X_3 (rapport massique (chitosane/Mt(K))) = 0 ; c) X_3 (rapport massique (chitosane/Mt(K))) = 1 155

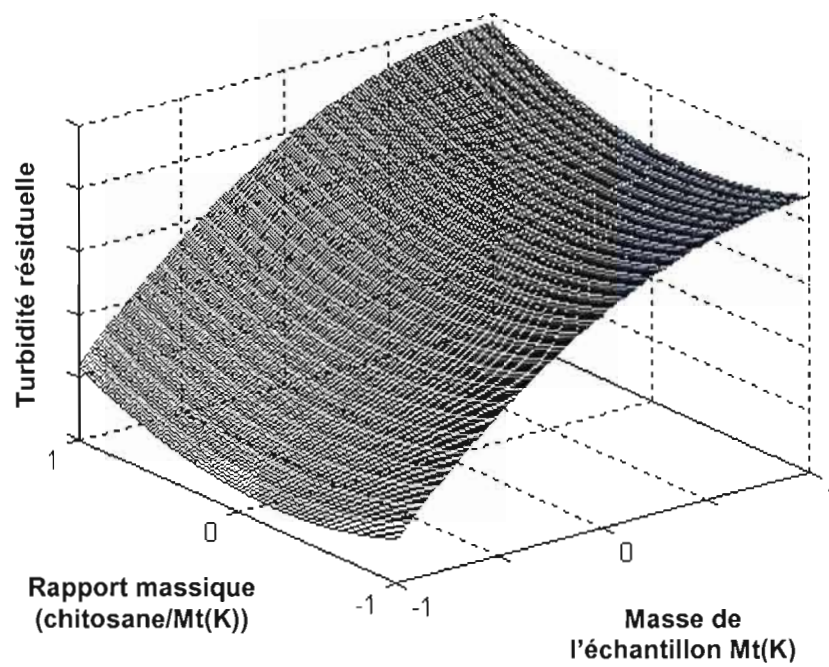
C.2 Figures

C.2.1 Coagulation-floculation de l'échantillon Mt(K) par le chitosane dans l'eau distillée

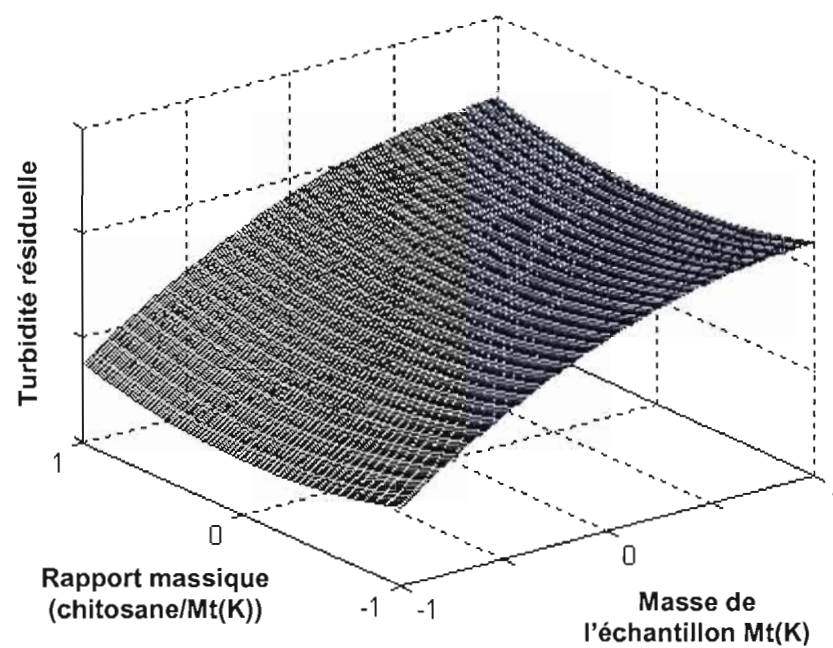


Figures C-1 : Variation de la turbidité résiduelle en fonction du pH et du rapport massique (chitosane/Mt(K)) pour l'eau distillée chargée de l'échantillon Mt(K) : a) X_1 (masse de l'échantillon Mt(K)) = - 1 ; b) X_1 (masse de l'échantillon Mt(K)) = 0.

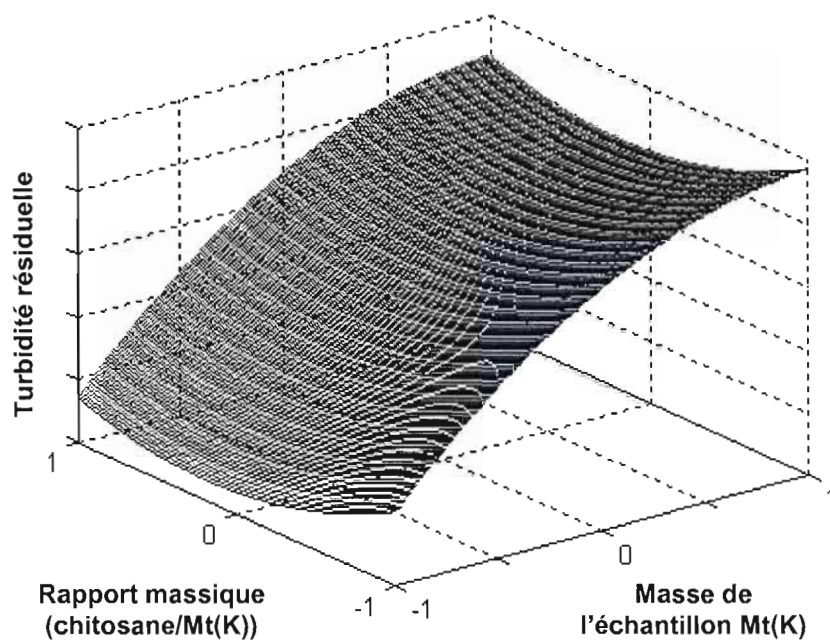
a)



b)

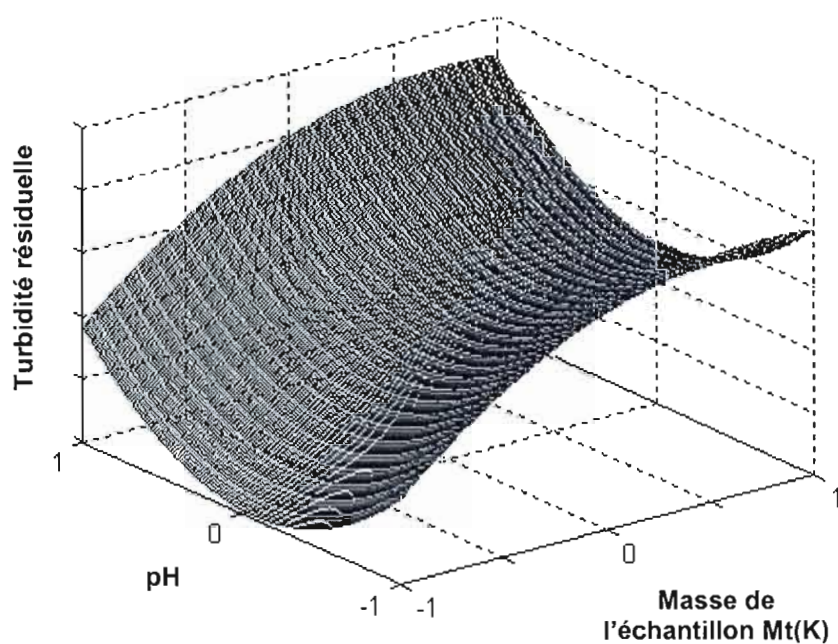


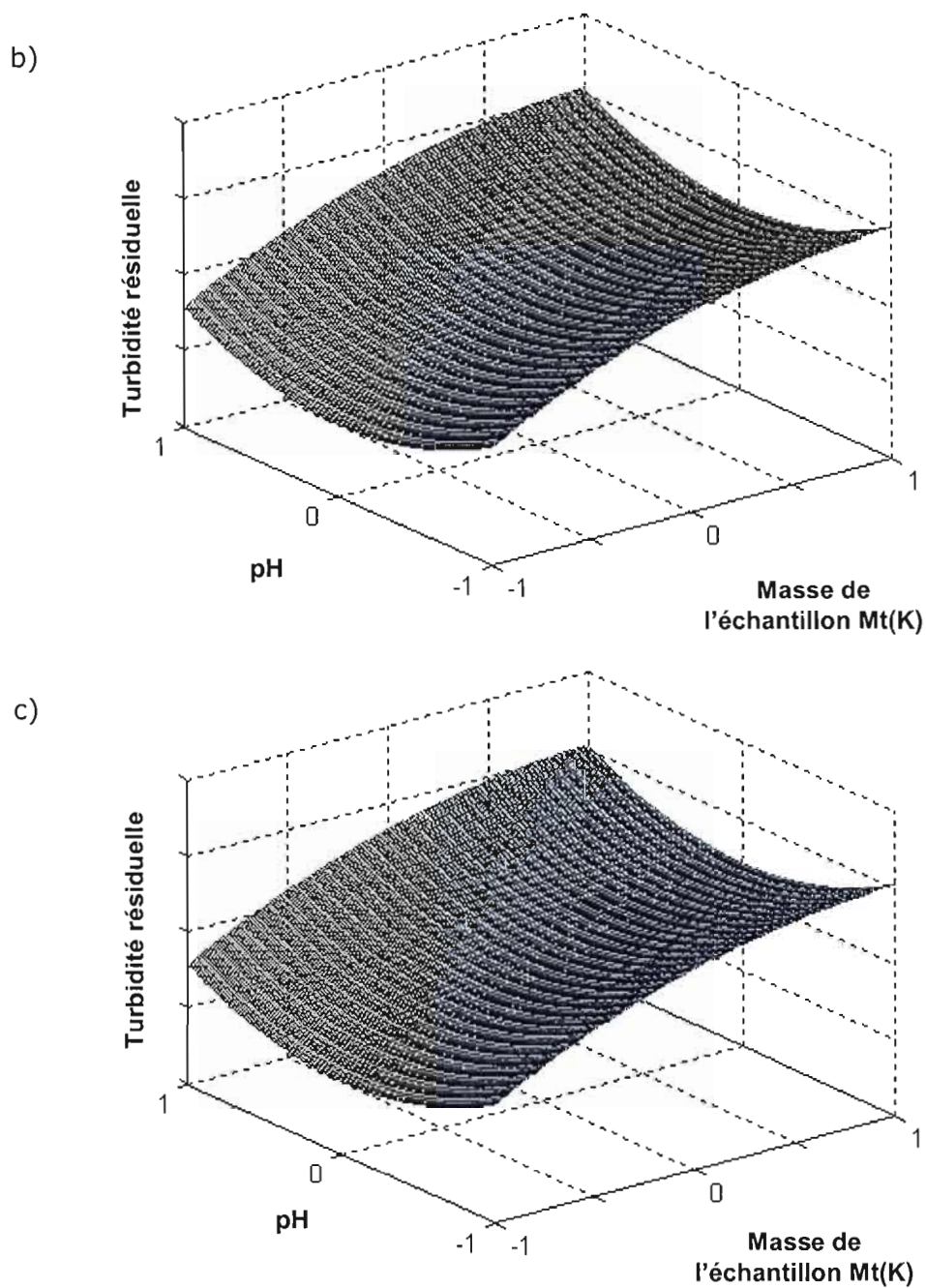
c)



Figures C-2 : Variation de la turbidité résiduelle en fonction de la masse de l'échantillon $Mt(K)$ et du rapport massique (chitosane/ $Mt(K)$) pour l'eau distillée chargée de l'échantillon $Mt(K)$: a) X_2 (pH) = - 1 ; b) X_2 (pH) = 0 ; c) X_2 (pH) = 1.

a)

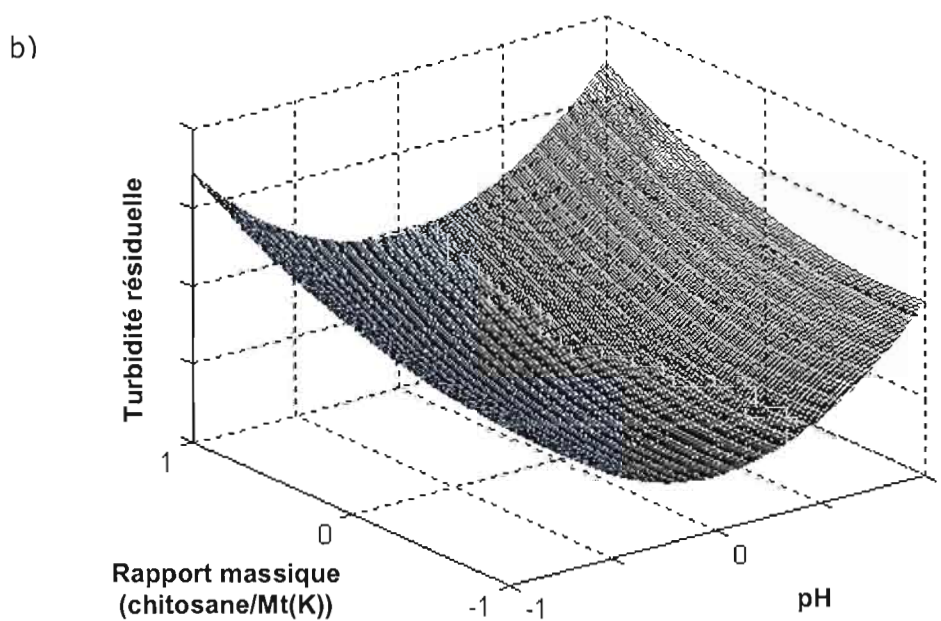
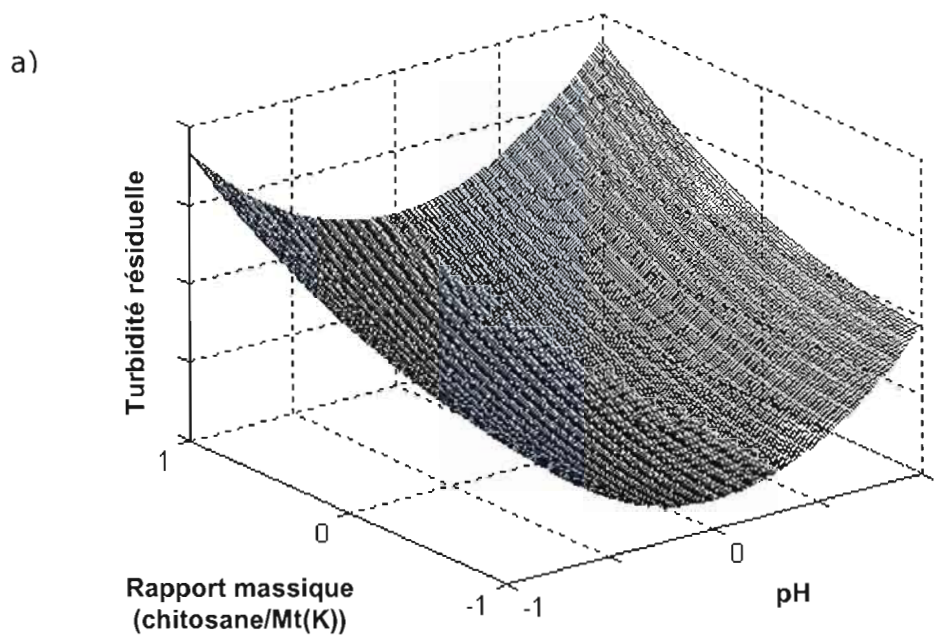




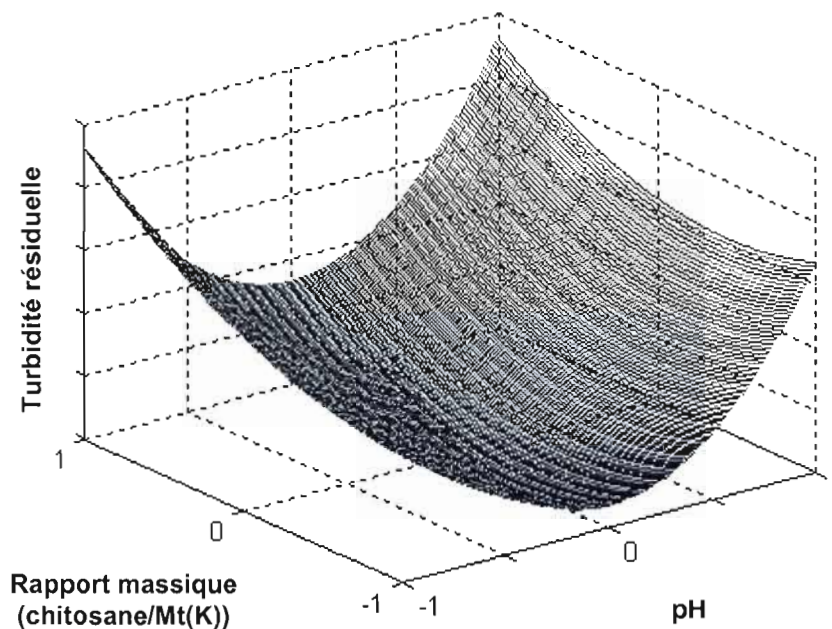
Figures C-3 : Variation de la turbidité résiduelle en fonction de la masse de l'échantillon Mt(K) et du pH pour l'eau distillée chargée de l'échantillon Mt(K) : a) X_3 (rapport massique (chitosane /Mt(K))) = - 1 ; b) X_3 (rapport massique (chitosane /Mt(K))) = 0 ; c) X_3 (rapport massique (chitosane /Mt(K))) = 1.

C.2.2 Coagulation-floculation du système Mt(K)-chitosane-cations métalliques

C.2.2.1 Modélisation pour la réduction de la turbidité pour l'eau distillée chargée de l'échantillon Mt(K), du cobalt, du nickel et du cuivre

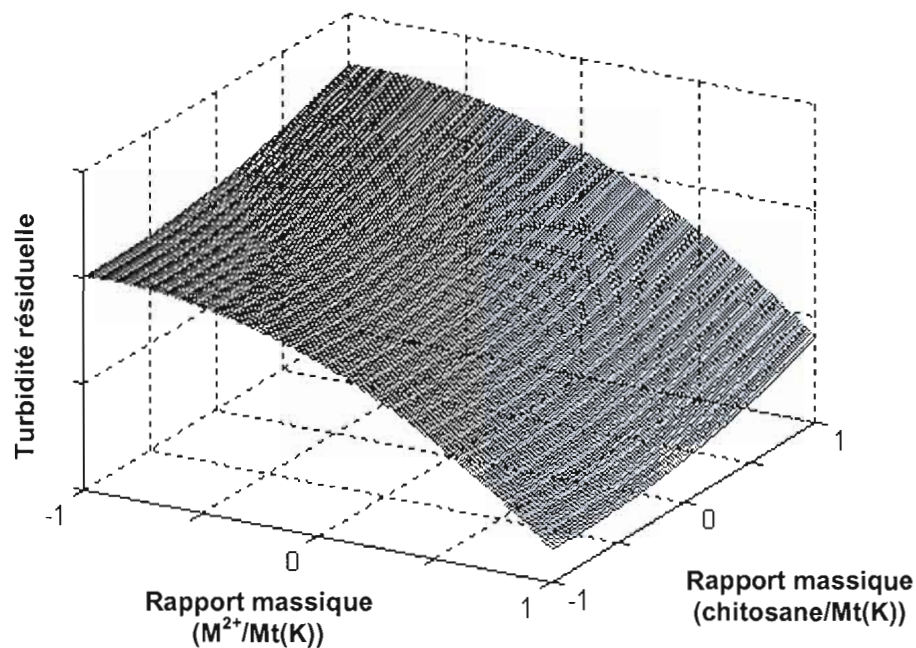


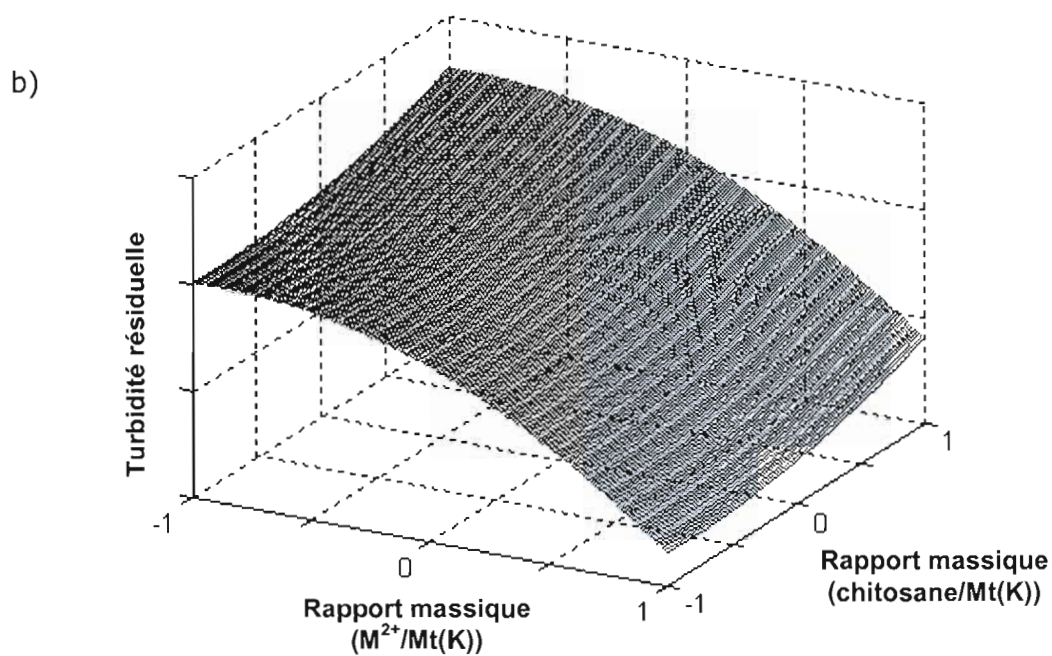
c)



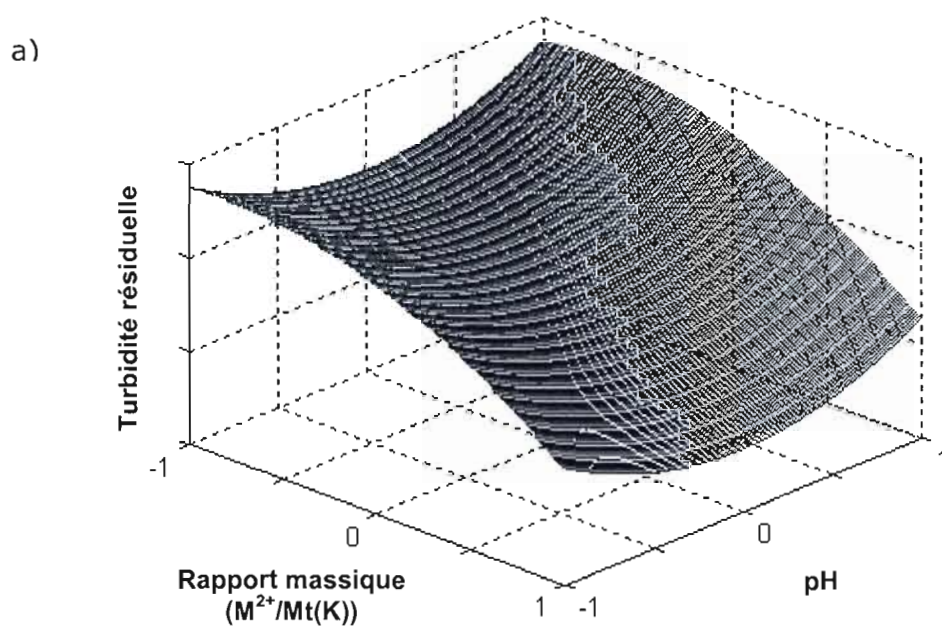
Figures C-4 : Variation de la turbidité résiduelle en fonction du pH et du rapport massique (chitosane/Mt(K)) pour l'eau distillée chargée de l'échantillon Mt(K), du cobalt, du nickel et du cuivre : a) X_1 (rapport massique ($M^{2+}/Mt(K)$)) = - 1 ; b) X_1 (rapport massique ($M^{2+}/Mt(K)$)) = 0 ; c) X_1 (rapport massique ($M^{2+}/Mt(K)$)) = 1.

a)

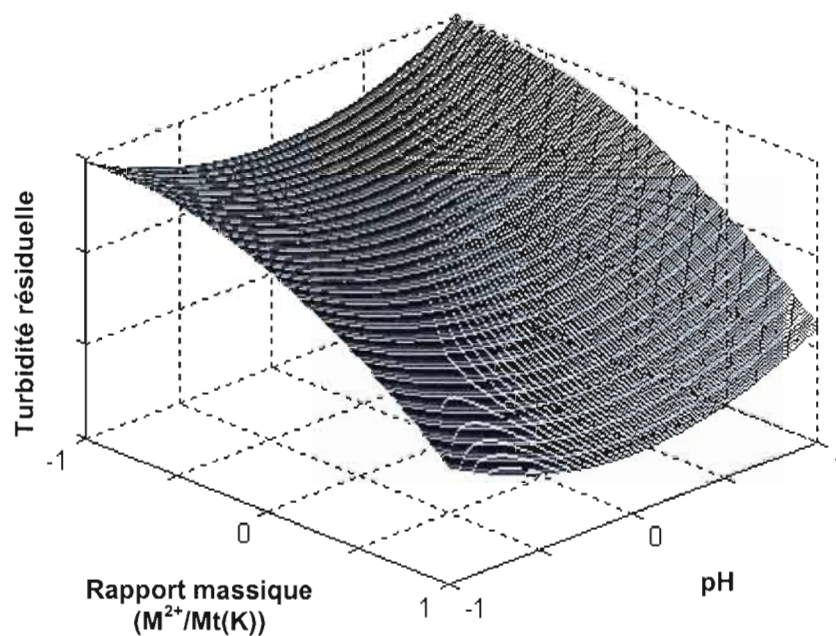




Figures C-5 : Variation de la turbidité résiduelle en fonction du rapport massique ($M^{2+}/Mt(K)$) et du rapport massique (chitosane/ $Mt(K)$) pour l'eau distillée chargée de l'échantillon $Mt(K)$, du cobalt, du nickel et du cuivre : a) X_2 (pH) = - 1 ; b) X_2 (pH) = 1.



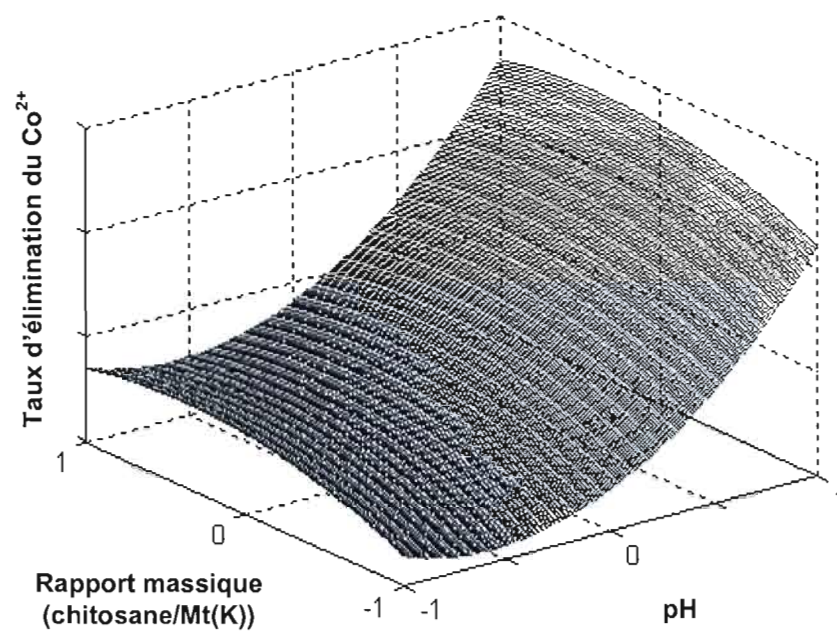
b)



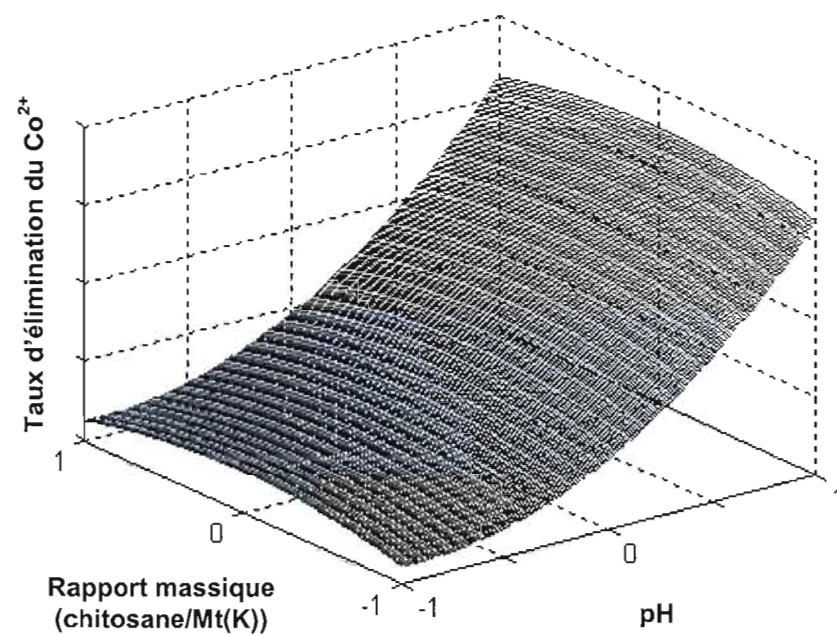
Figures C-6 : Variation de la turbidité résiduelle en fonction du rapport massique ($M^{2+}/Mt(K)$) et du pH pour l'eau distillée chargée de l'échantillon Mt(K), du cobalt, du nickel et du cuivre : a) X_3 (rapport massique (chitosane/Mt(K))) = - 1 ; b) X_3 (rapport massique (chitosane/Mt(K))) = 0.

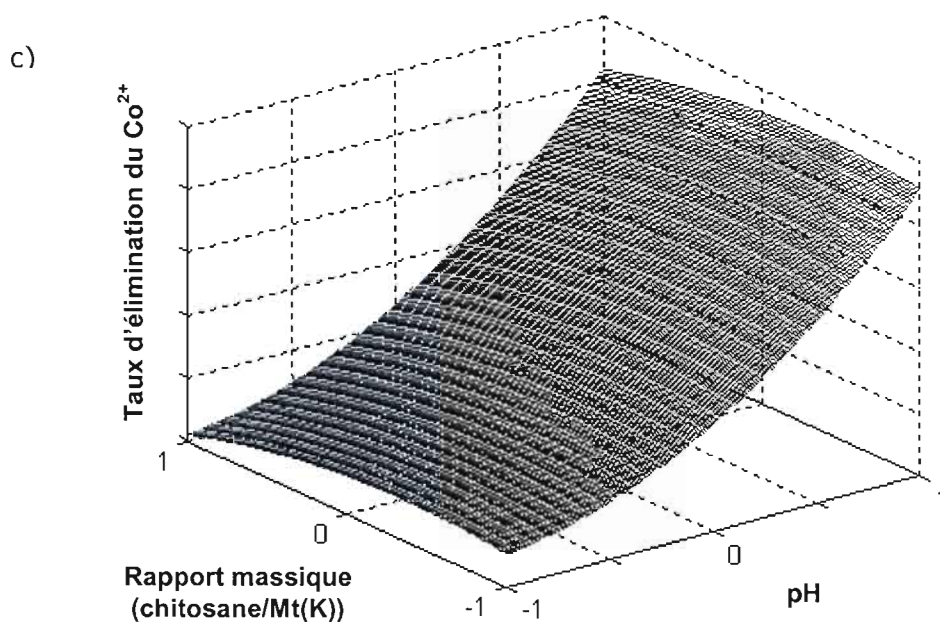
C.2.2.2 Modélisation pour l'augmentation du taux d'élimination du cobalt pour l'eau distillée chargée de l'échantillon Mt(K), du cobalt, du nickel et du cuivre

a)

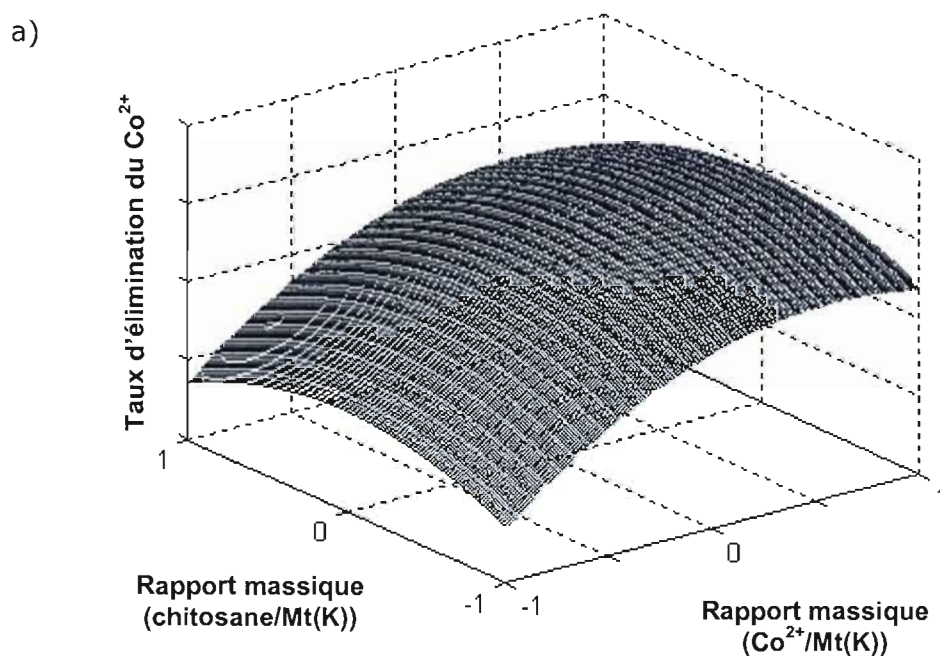


b)

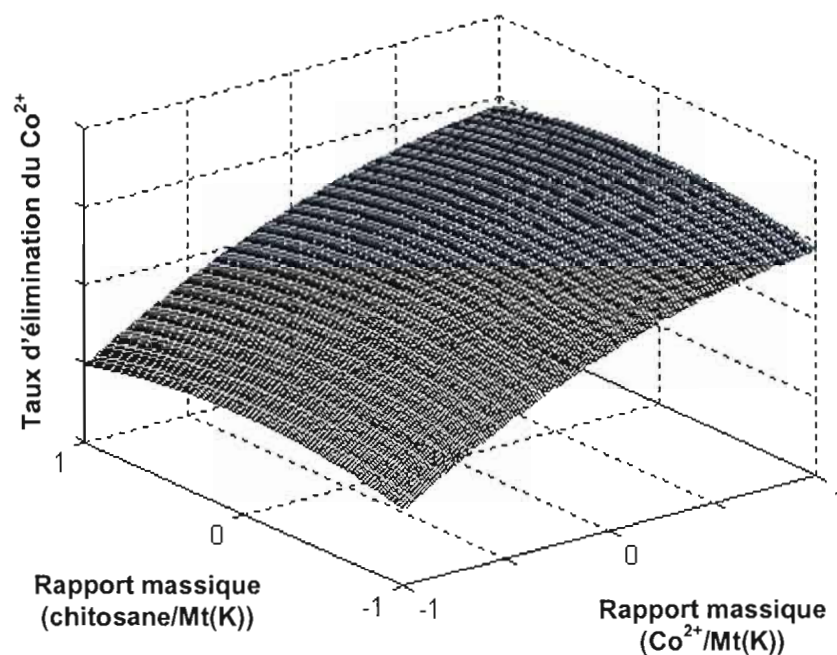




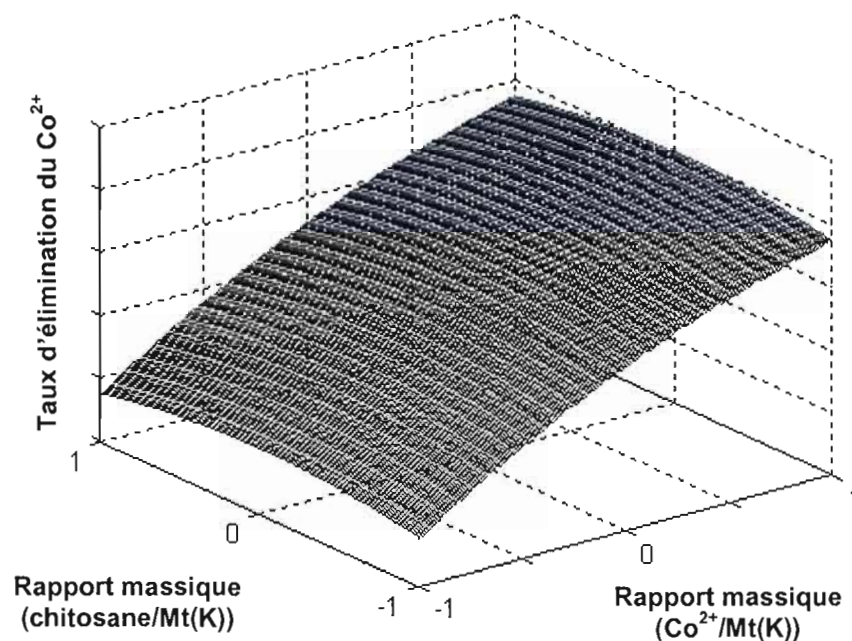
Figures C-7 : Variation du taux d'élimination du Cobalt en fonction du pH et du rapport massique (chitosane/Mt(K)) pour l'eau distillée chargée de l'échantillon Mt(K), du cobalt, du nickel et du cuivre : a) X_1 (rapport massique ($\text{M}^{2+}/\text{Mt(K)})$) = - 1 ; b) X_1 (rapport massique ($\text{M}^{2+}/\text{Mt(K)})$) = 0 ; c) X_1 (rapport massique ($\text{M}^{2+}/\text{Mt(K)})$) = 1.



b)

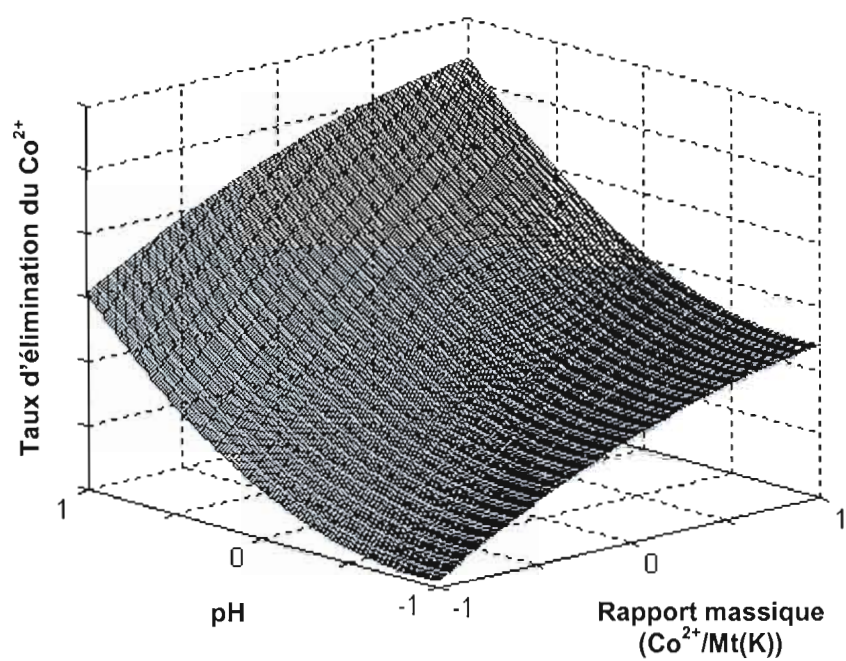


c)

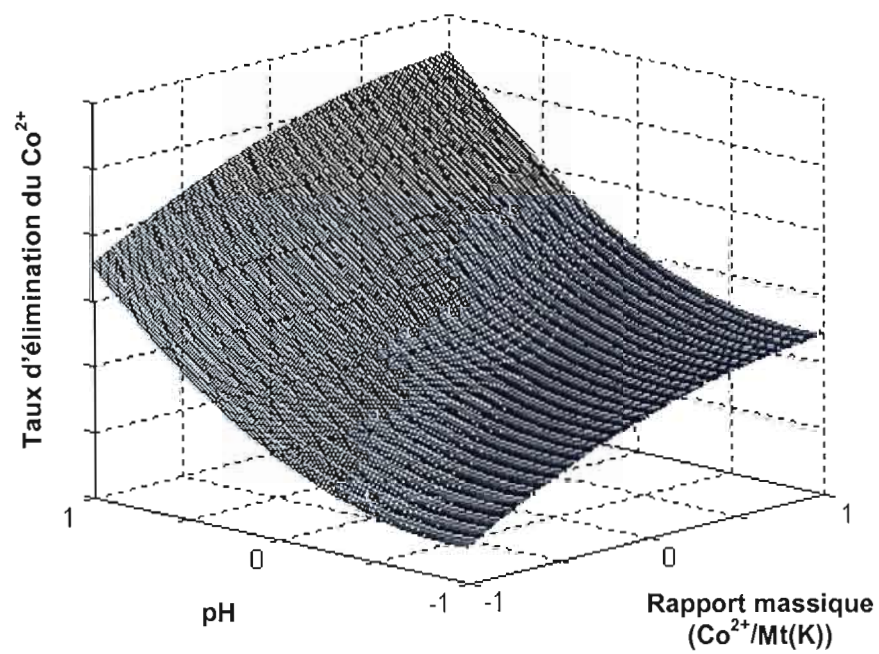


Figures C-8 : Variation du taux d'élimination du Cobalt en fonction du rapport massique ($\text{Co}^{2+}/\text{Mt(K)}$) et du rapport massique (chitosane/ Mt(K)) pour l'eau distillée chargée de l'échantillon Mt(K) , du cobalt, du nickel et du cuivre : a) X_2 (pH) = - 1 ; b) X_2 (pH) = 0 ; c) X_2 (pH) = 1.

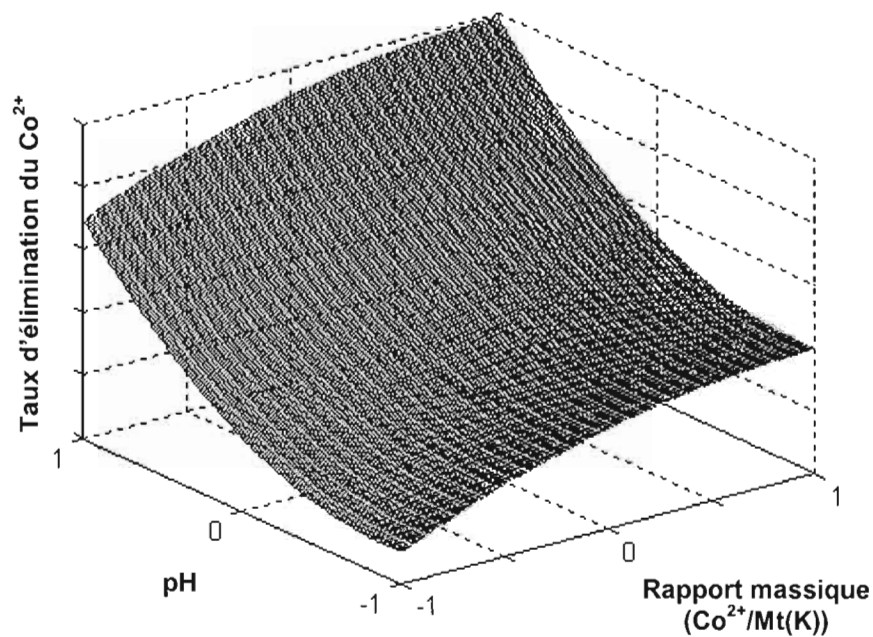
a)



b)



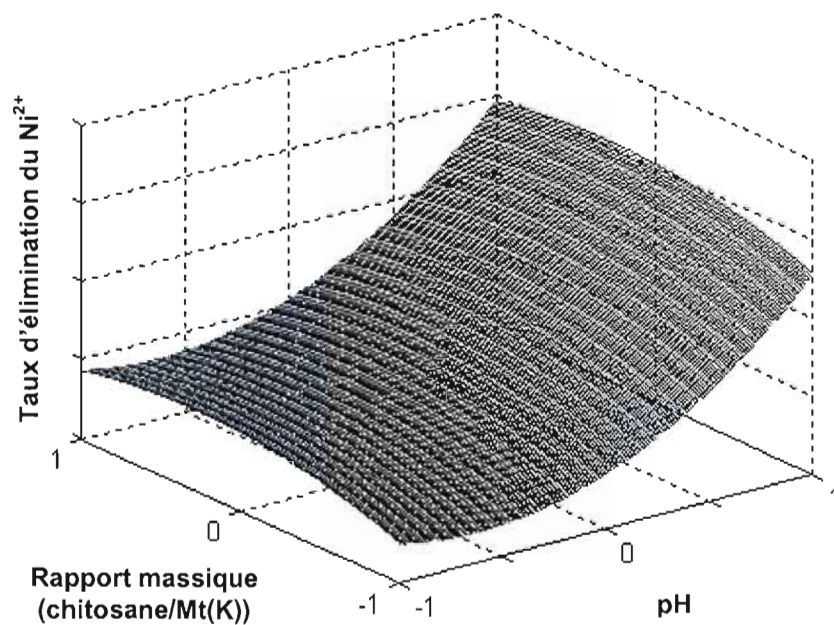
c)



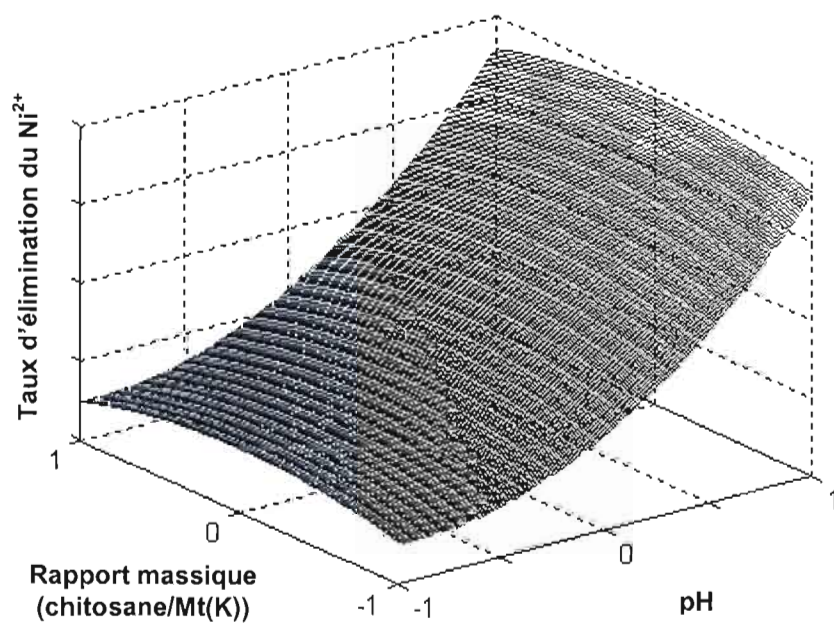
Figures C-9 : Variation du taux d'élimination du Cobalt en fonction du rapport ($\text{Co}^{2+}/\text{Mt(K)}$) et du pH pour l'eau distillée chargée de l'échantillon Mt(K), du cobalt, du nickel et du cuivre : a) X_3 (rapport massique (chitosane/Mt(K))) = - 1 ; b) X_3 (rapport massique (chitosane/Mt(K))) = 0 ; c) X_3 (rapport massique (chitosane/Mt(K))) = 1.

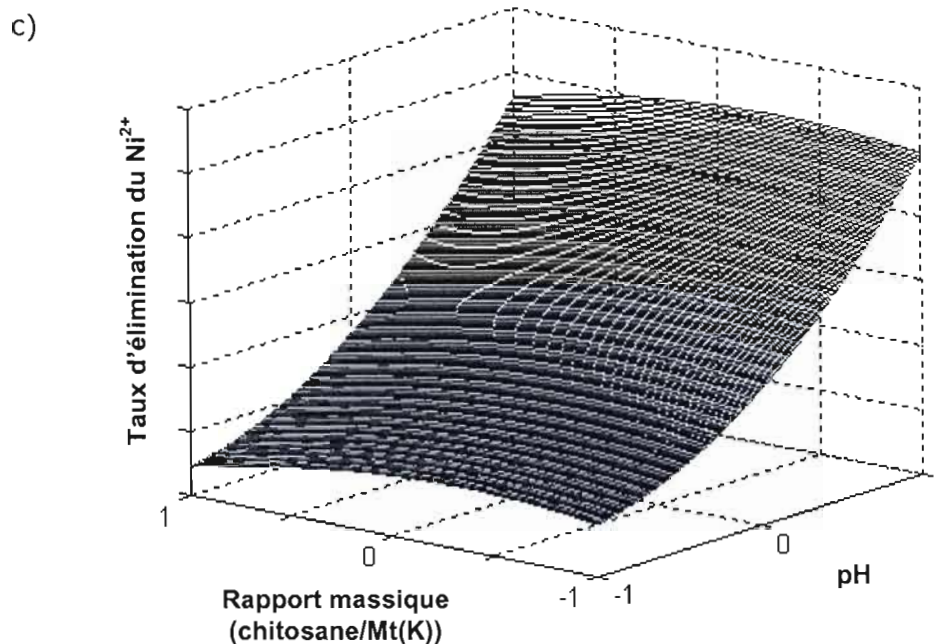
C.2.2.3 Modélisation pour l'augmentation du taux d'élimination du nickel pour l'eau distillée chargée de l'échantillon Mt(K), du cobalt, du nickel et du cuivre

a)

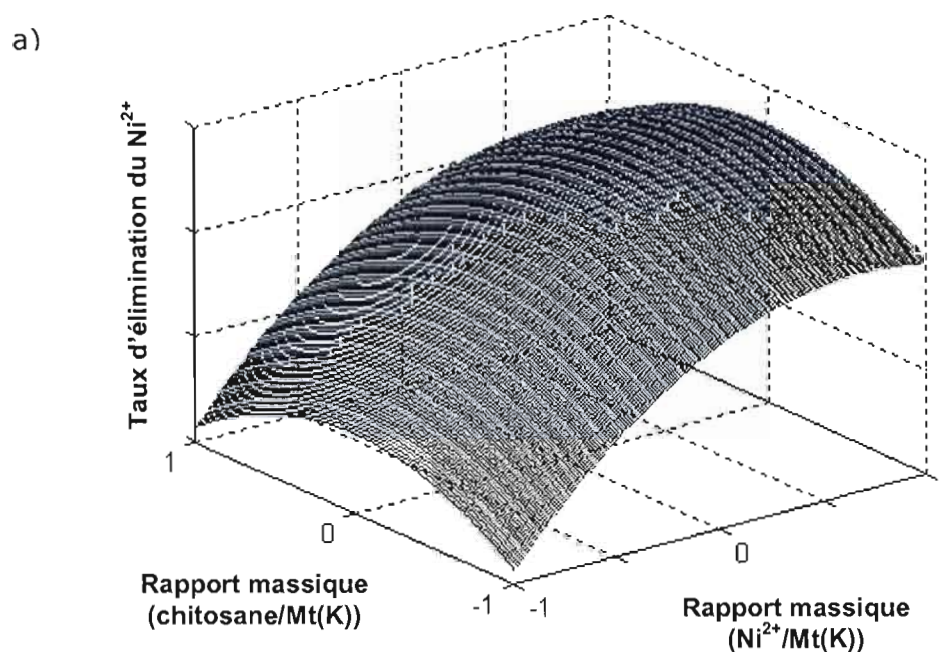


b)

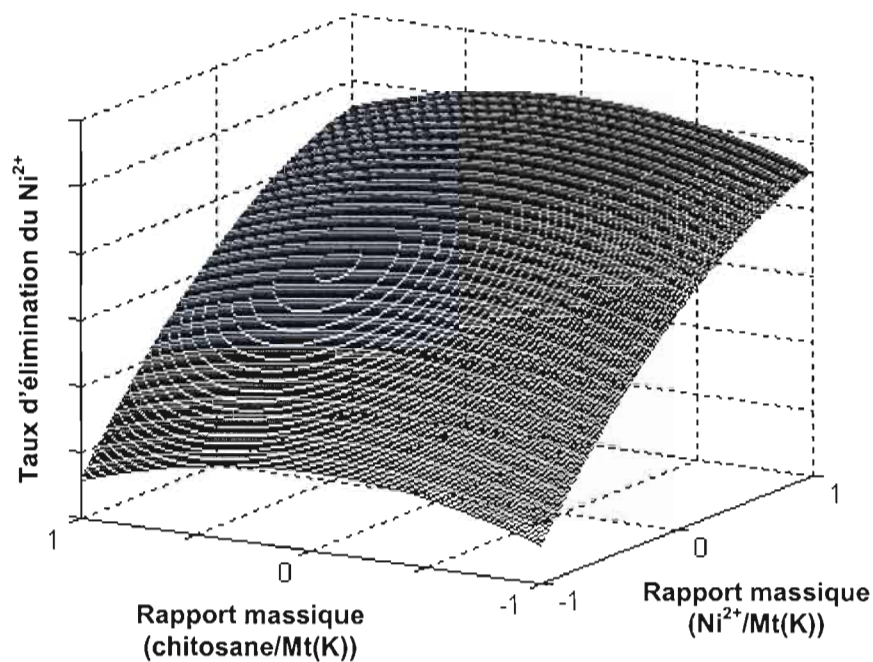




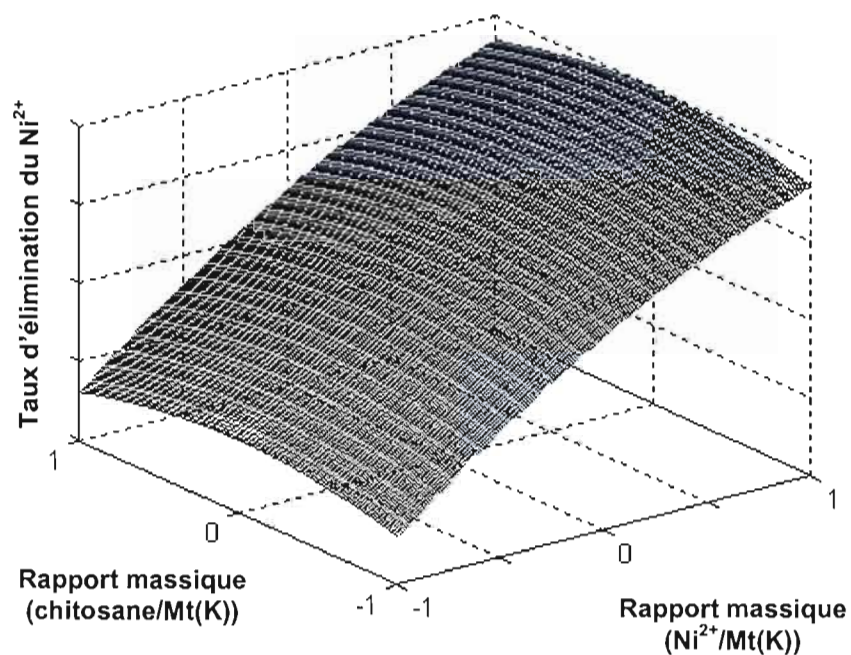
Figures C-10 : Variation du taux d'élimination du nickel en fonction du pH et du rapport massique (chitosane/Mt(K)) pour l'eau distillée chargée de l'échantillon Mt(K), du cobalt, du nickel et du cuivre : a) X_1 (rapport massique $\text{M}^{2+}/\text{Mt(K)}$) = - 1 ; b) X_1 (rapport massique ($\text{M}^{2+}/\text{Mt(K)}$)) = 0 ; c) X_1 (rapport massique ($\text{M}^{2+}/\text{Mt(K)}$)) = 1.



b)

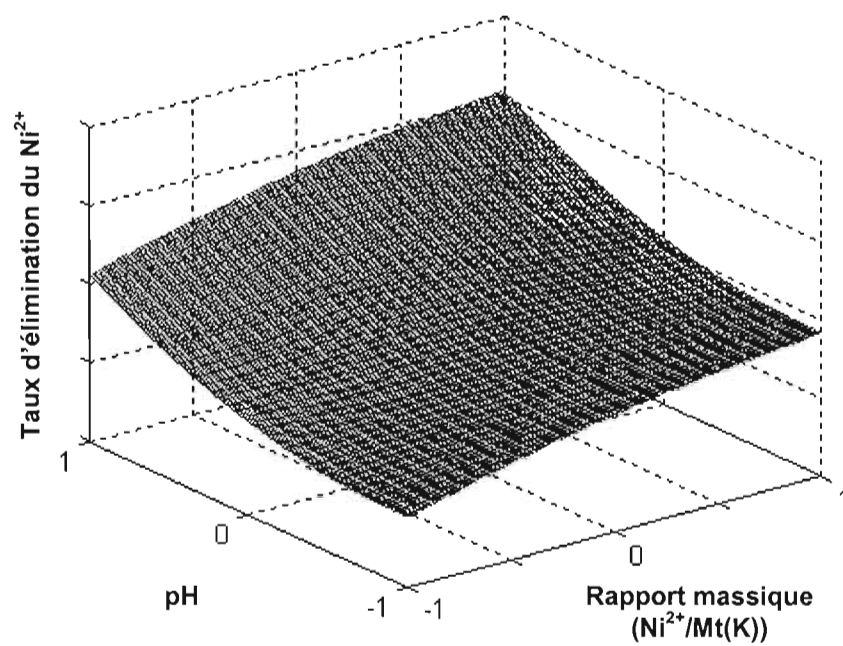


c)

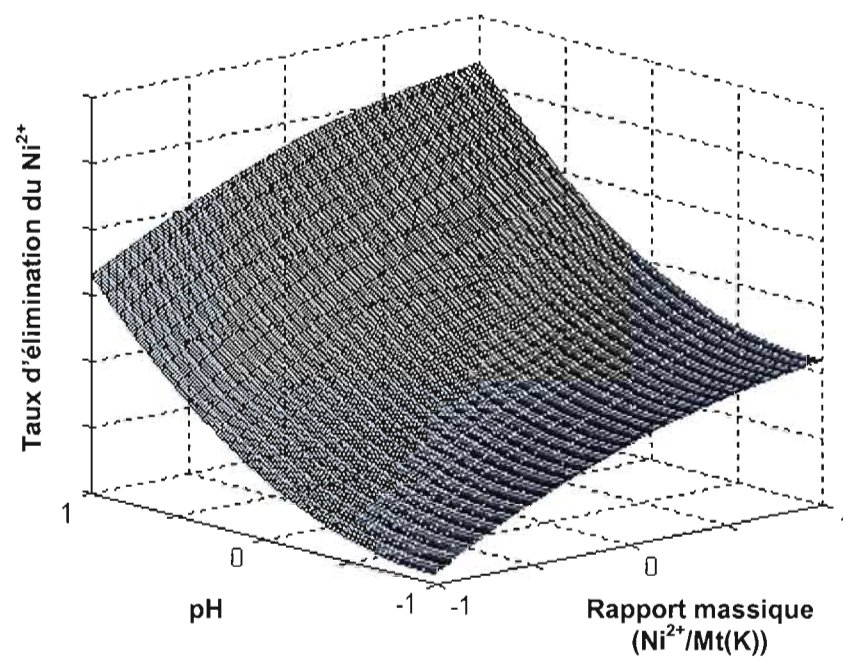


Figures C-11 : Variation du taux d'élimination du nickel en fonction du rapport massique (Ni^{2+} /Mt(K)) et du rapport massique (chitosane/Mt(K)) pour l'eau distillée chargée de l'échantillon Mt(K), du cobalt, du nickel et du cuivre: a) X_2 (pH) = - 1 ; b) X_2 (pH) = 0 ; c) X_2 (pH) = 1.

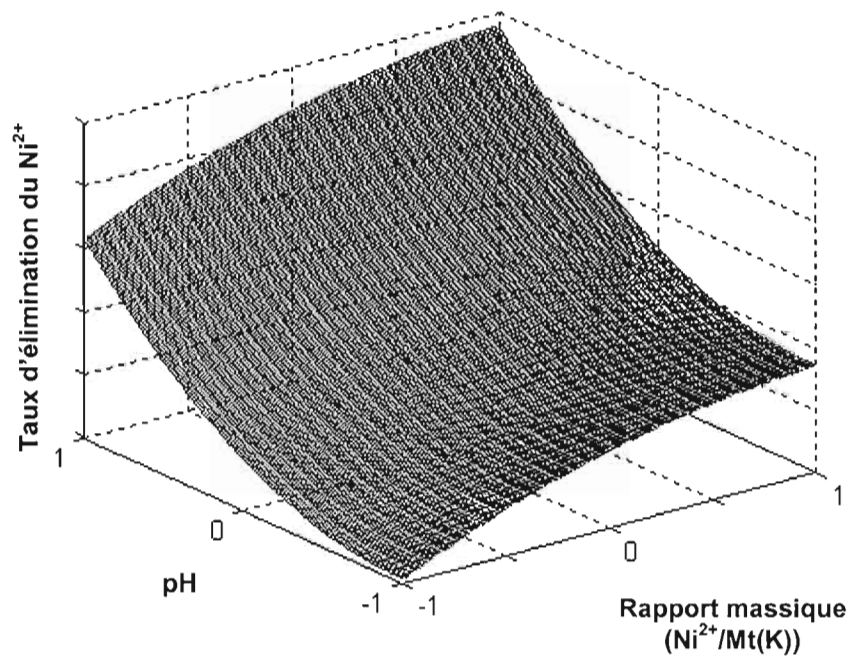
a)



b)



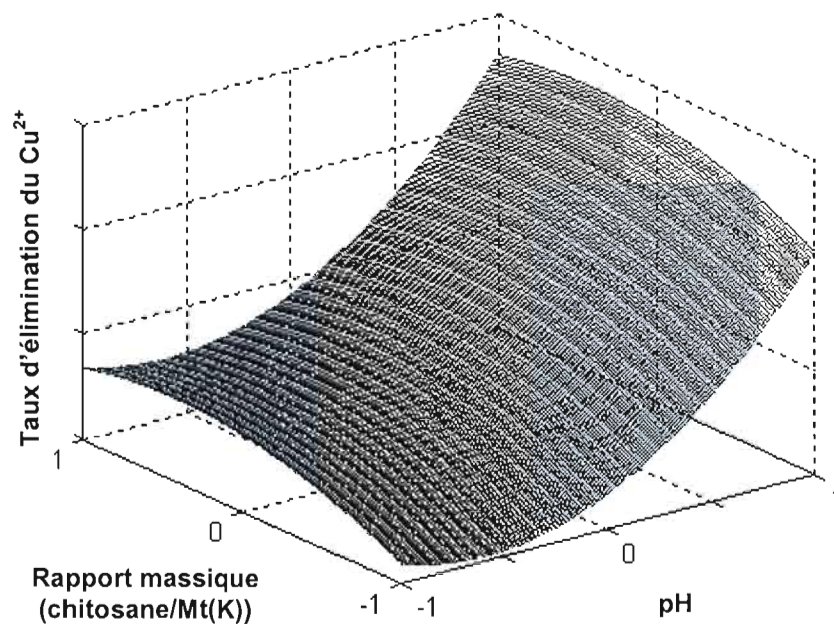
c)



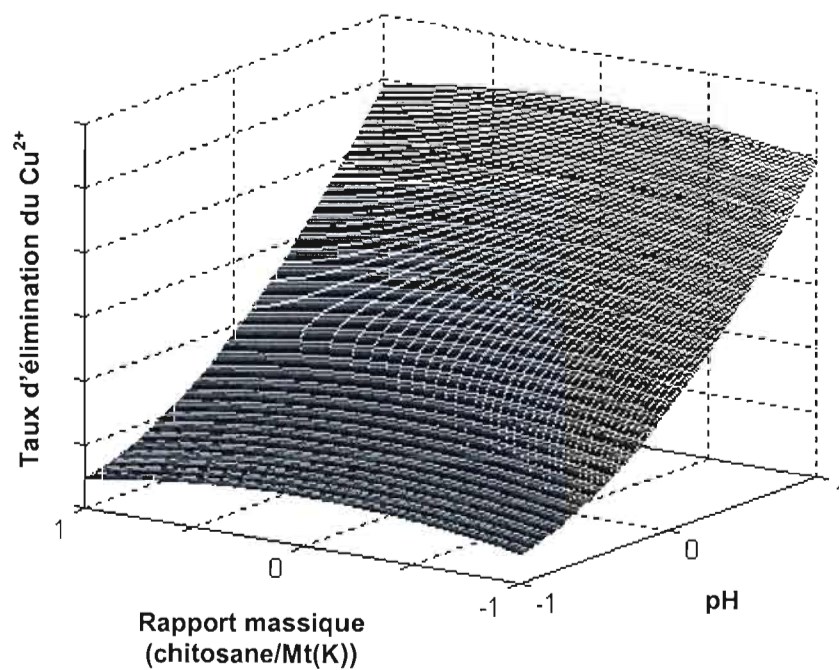
Figures C-12 : Variation du taux d'élimination du nickel en fonction du rapport ($\text{Ni}^{2+}/\text{Mt}(\text{K})$) et du pH pour l'eau distillée chargée de l'échantillon $\text{Mt}(\text{K})$, du cobalt, du nickel et du cuivre : a) X_3 (rapport massique (chitosane/ $\text{Mt}(\text{K})$)) = - 1 ; b) X_3 (rapport massique (chitosane/ $\text{Mt}(\text{K})$)) = 0 ; c) X_3 (rapport massique (chitosane/ $\text{Mt}(\text{K})$)) = 1.

C.2.2.4 Modélisation pour l'augmentation du taux d'élimination du cuivre pour l'eau distillée chargée de L'échantillon Mt(K), du cobalt, du nickel et du cuivre

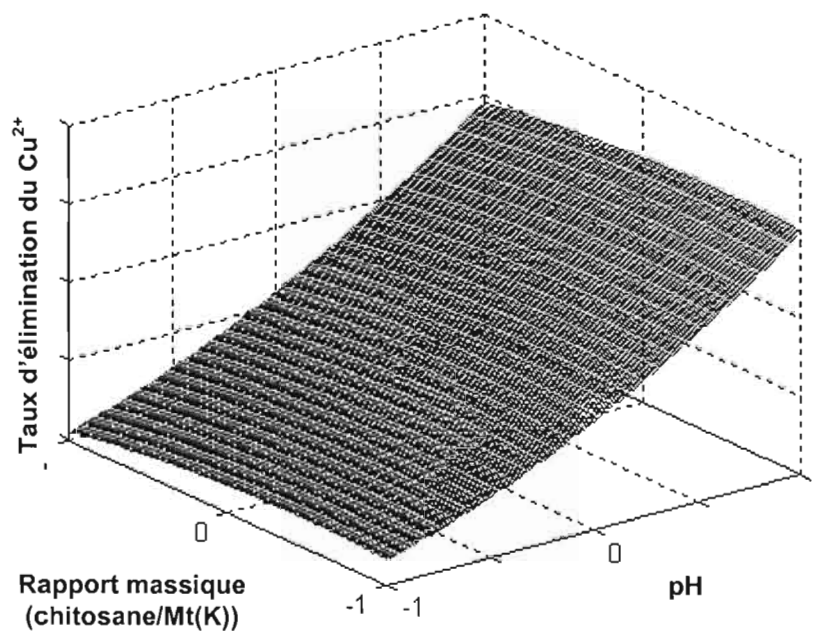
a)



b)

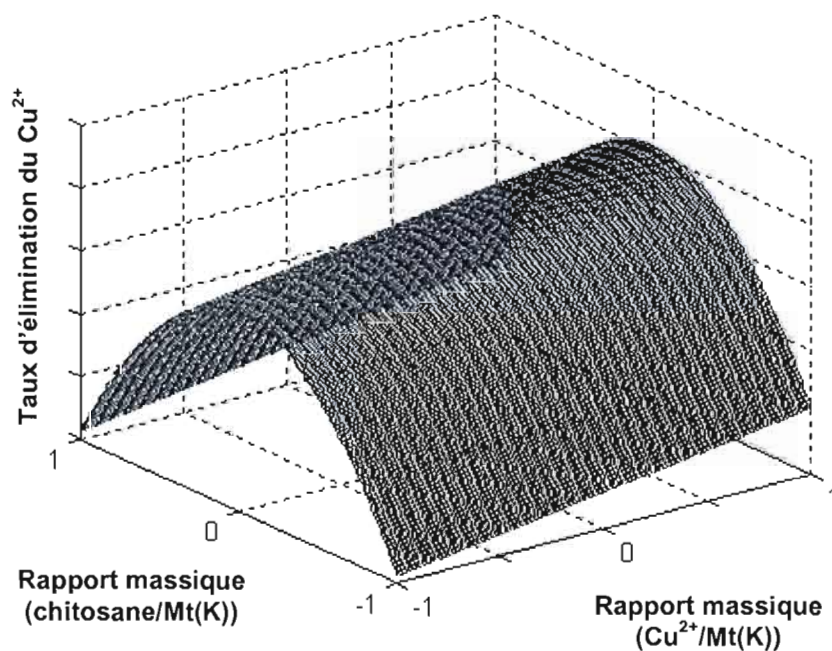


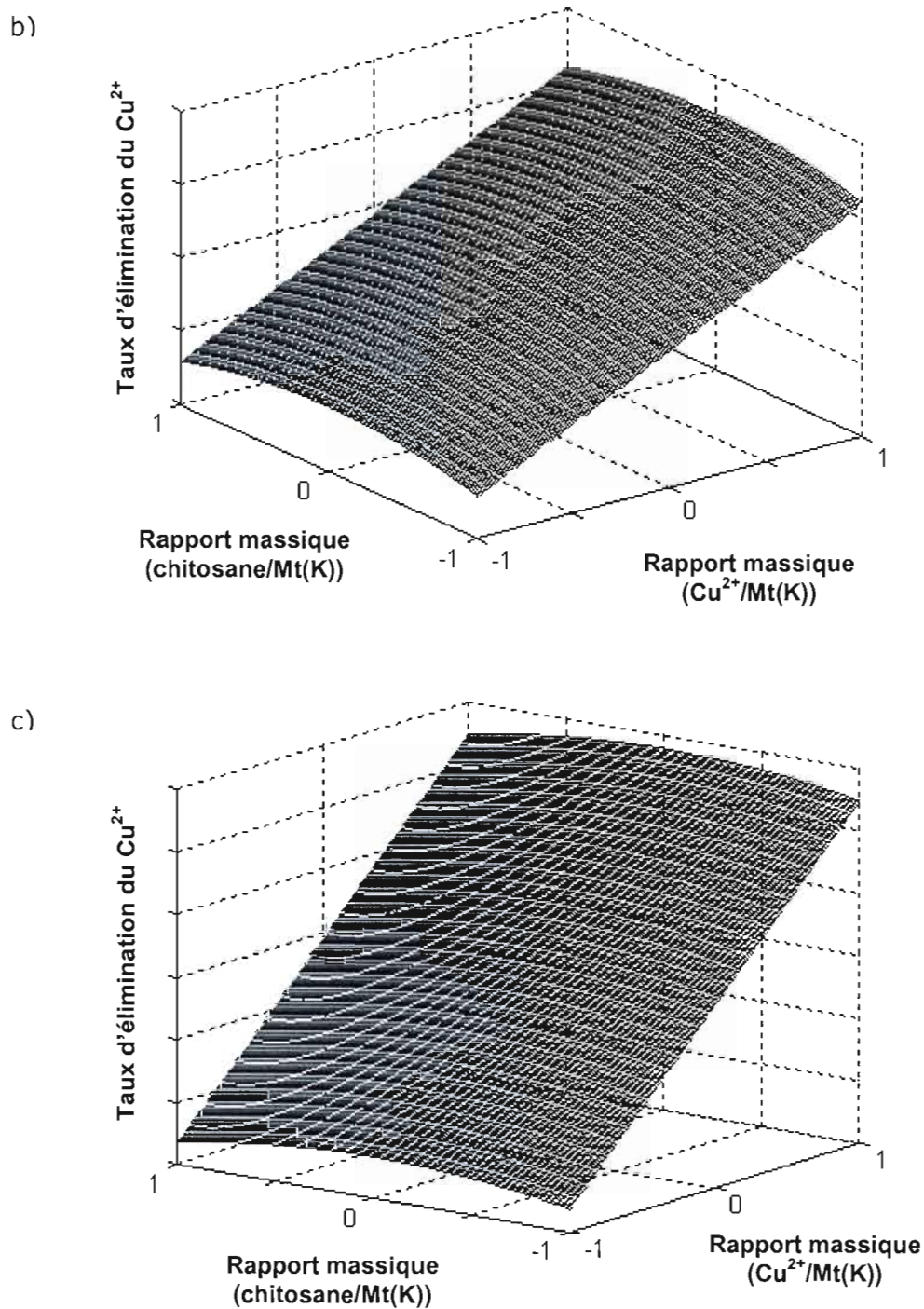
c)



Figures C-13 : Variation du taux d'élimination du cuivre en fonction du pH et du rapport massique (chitosane/Mt(K)) pour l'eau distillée chargée de l'échantillon Mt(K), du cobalt, du nickel et du cuivre : a) X_1 (rapport massique ($M^{2+}/Mt(K)$)) = - 1 ; b) X_1 (rapport massique ($M^{2+}/Mt(K)$)) = 0 ; c) X_1 (rapport massique ($M^{2+}/Mt(K)$)) = 1.

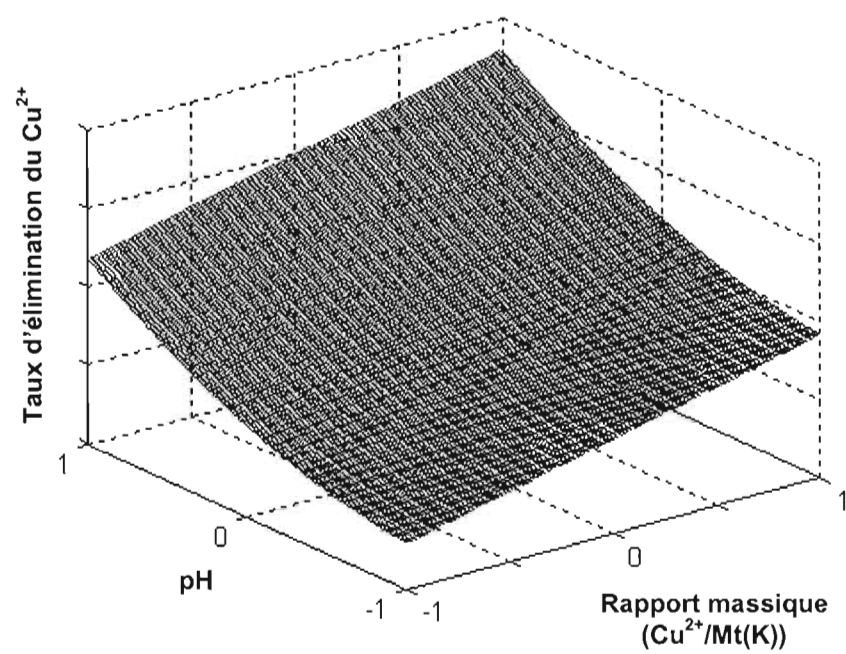
a)



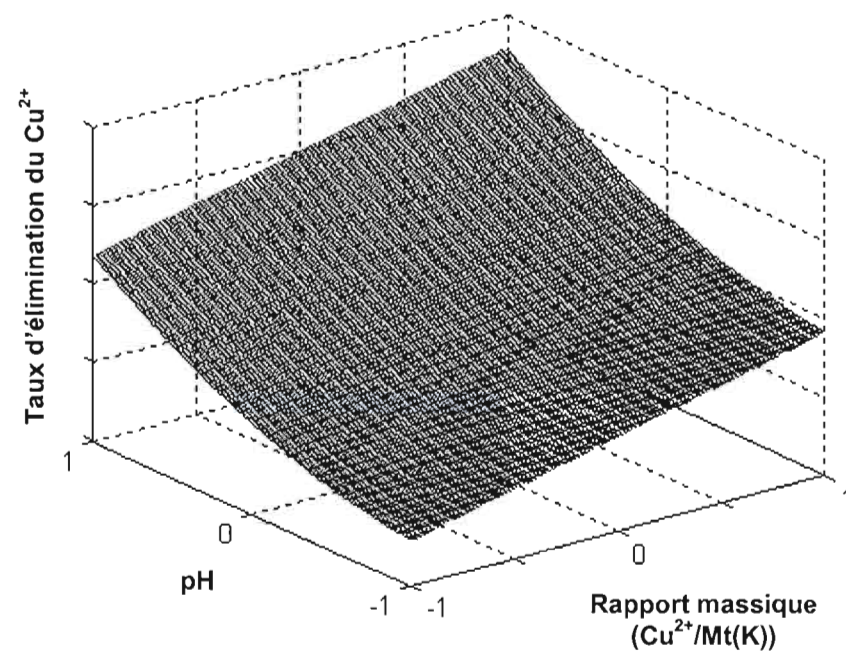


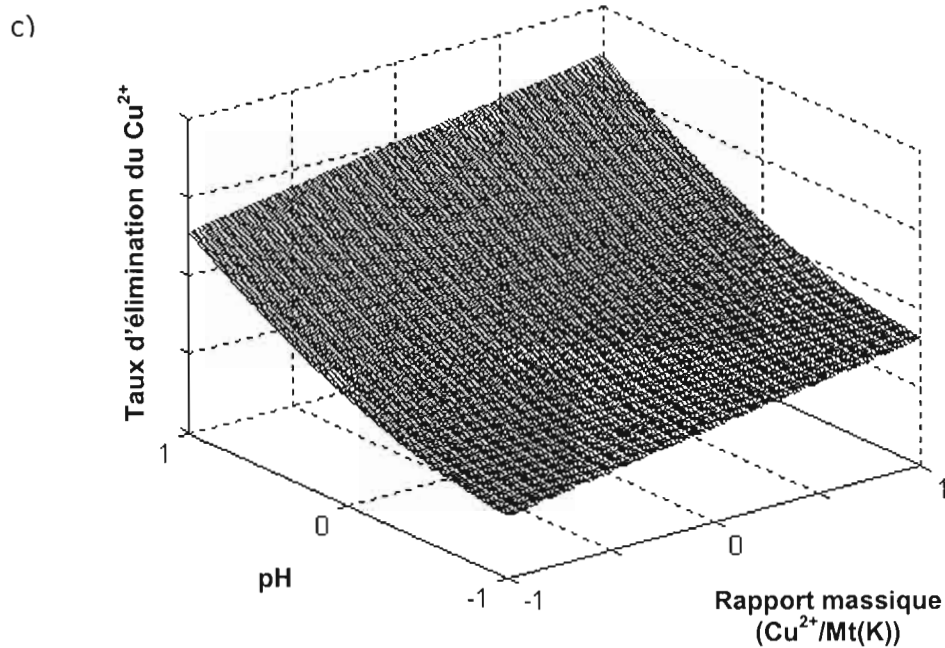
Figures C-14 : Variation du taux d'élimination du cuivre en fonction du rapport massique ($\text{Cu}^{2+}/\text{Mt(K)}$) et du rapport massique (chitosane/ Mt(K)) pour l'eau distillée chargée de l'échantillon Mt(K) , du cobalt, du nickel et du cuivre : a) $X_2(\text{pH}) = -1$; b) $X_2(\text{pH}) = 0$; c) $X_2(\text{pH}) = 1$.

a)



b)





Figures C-15 : Variation du taux d'élimination du cuivre en fonction du rapport ($\text{Cu}^{2+}/\text{Mt(K)}$) et du pH pour l'eau distillée chargée de l'échantillon Mt(K), du cobalt, du nickel et du cuivre : a) X_3 (rapport massique (chitosane/Mt(K))) = - 1 ; b) X_3 (rapport massique (chitosane/Mt(K))) = 0 ; c) X_3 (rapport massique (chitosane/Mt(K))) = 1.

RÉFÉRENCES

Abollino, O., M. Aceto, M. Malandrino, C. Sarzanini et E. Mentastia. 2003. «Adsorption of Heavy Metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and Organic Substances». *Water Research*, vol. 37, p. 1619-1627.

Aiba, S.-I. 1986. «Studies on Chitosan: 1. Determination of the Degree of *N*-acetylation of Chitosan by Ultraviolet Spectrophotometry and Gel Permeation Chromatography». *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 8, p. 173-176.

Altin, O., O. H. Ozbelge et T. Dogu. 1999. « Effect of pH, Flow Rate and Concentration on the Sorption of Pb and Cd on Montmorillonite: I. Experimental». *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, vol. 74, p. 1131-1138.

Alvarez, A. J., M. Khanna, G. A. Toranzos et G. Stotzky. 1988. «Amplification of DNA Bound on Clay Minerals». *Molecular Ecology*, Vol. 7, no 6, p. 775-778.

APHA, AWWA et WEF. 1998. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 19^e éd., Washington, Government Printing Office, pages multiples.

Azzouz, A. 1994. *Physicochimie des Tamis Moléculaires*. Alger, Office des Publications Universitaires, 147 p.

Azzouz, A., D. Rotar, A. Zvolinschi et A. Miron. 2002. «Product Quality Control through Optimization Using Factorial Design Procedures». *Conference on Modelling and Simulation in Technical and Social Sciences* (Girona, Spain, 25-27 June 2002), édité par J. C. Ferrer et J. Rabaseda, p. 751-759. Girona, Spain : AMSE.

Barbier, F., G. Duc et M. Petit-Ramel. 2000. «Adsorption of Lead and Cadmium Ions from Aqueous Solution to the Montmorillonite/Water Interface». *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 166, p. 153-159.

- Beaudry, J.-P. 1984. *Traitement des eaux*. Québec, Le Griffon d'argile, 231 p.
- Bechac, J. P., P. Boutin, B. Mercier et P. Nuer. 1984. *Traitement des Eaux Usées*. Paris, Eyrolles, 281 p.
- Benefield, L. D., J. F. Judkins et B. L. Weand. 1982. *Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 510 p.
- Bodo, R., K. Ahmanache, R. Hausler et A. Azzouz. 2004. «Optimized Extraction of Total Proteic Mass from Water Hyacinth Dry Leaves». *Journal of Environmental Engineering and Science*, vol. 3, p. 529-536.
- Bough, W. A. et Landes, D. R. 1976. «Recovery and Nutritional Evaluation of Proteinaceous Solids Separated from Whey by Coagulation with Chitosan». *Journal of Dairy Science*, vol. 59, p. 1874-1880.
- Bradbury, M. H. et B. Baeyens. 1999. «Modelling the Sorption of Zn and Ni on Ca-Montmorillonite». *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 63, p. 325-336.
- Bratskaya, S. Y., V. A. Avramenko, S. V. Sukhoverkhov et S. Schwarz. 2002. «Flocculation of Humic Substances and Their Derivatives with Chitosan». *Colloid Journal*, Vol. 64, p. 681-685.
- Broussignac, P. 1968. «Haut Polymère Naturel Connu dans l'Industrie : Le Chitosane». *Chimie et Industrie- Génie Chimique*, vol. 99, p. 1241-1247.
- Celis R., M. C. Hermosin et J. Cornejo. 2000. «Heavy Metal Adsorption by Fonctionalized Clays». *Environmental Science and Technology*, vol. 34, p. 4593-4599.
- Cervera, M. L., M. C. Arnal et M. de la Guardia. 2003. «Removal of Heavy Metals by Using Adsorption on Alumina or Chitosan». *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 375, p. 820-825.
- Chen, L., D. Chen et C. Wu. 2003. «A New Approach for the Flocculation Mechanism of Chitosan». *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 11, p. 87-92.
- Cheung W. H., N. Jcy et G. Mckay. 2002. «Kinetic Analysis of the Sorption of Copper(II) Ions on Chitosan». *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, vol. 78, p. 562-571.
- Cho, Y. W., J. Jang, C. R. Park et S. W. Ko. 2000. «Preparation and Solubility in Acid and Water of Partially Deacetylated Chitins». *Biomacromolecules*, vol. 1, p. 609-614.

- Clapp, C. E. et W. W. Emerson. 1971. «Reactions between Ca-montmorillonite and Polysaccharides». *Soil Science*, vol. 114, p. 210-216.
- Cook, H. E., P. D. Johnson, J. C. Matti et I. Zemmels. 1975. «Methods of sample preparation and x-ray diffraction data analysis, x-ray mineralogy laboratory». Deep Sea Drilling Project, University of California, Riverside, *Initial Reports Deep Sea Drilling Project*, vol. 28, p. 999-1007
- Dehonor-Gomez, M., M. Hernandez-Esparza, F. A. Ruiz-Trevino et R. Contreras-Reyes. 2003. «Properties and Adsorptive Capacity of Amino Acids Modified Chitosans for Copper Ion Removal». *Macromolecular Symposia*. vol. 197, p. 277-288.
- Déribéré, M. et A. Esme. 1951. *La bentonite*, Paris, Dunod, 224 p.
- Desjardins, R. 1988. *Le traitement des eaux*. 2^e éd., Montréal, École Polytechnique de Montréal, 304 p.
- Divakaran, R. et V. N. Pillai. 2002. «Flocculation of River Silt Using Chitosan». *Water Research*, vol. 36, p. 2414-2418.
- Dumont, M. *Les argiles*. Ressources naturelles Canada. {En ligne} « http://www.nrcan.gc.ca/ms/cmy/contenu/2003/clay_f.pdf » consulté en novembre 2005.
- Edeline, F. 1992. *L'épuration physico-chimique des eaux : théorie & technologie*. 2^e éd., Paris, Lavoisier, 282 p.
- Egozy, Y. 1980. «Adsorption of Cadmium and Cobalt on Montmorillonite as a Function of Solution Composition ». *Clays and Clay Minerals*, vol. 28, no. 4, p. 311-318
- El-Batouti, M., O. M. Sadek et F. F. Assaad. 2003. «Kinetics and Thermodynamics Studies of Copper Exchange on Na-montmorillonite Clay Mineral». *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 259, p. 223-227
- Guy, A., P. Roland et G. Claude. 1978. *Précis de minéralogie*. Paris, Masson, 335 p.
- Hejazi, R. et M. Amiji. 2002. *Polymeric Biomaterials*. 2^e éd., New York, Marcel Dekker, Chap. 10, 1168 p.
- Hollander, A. P. et P. V. Hatton. 2004. *Biopolymer methods in tissue engineering*. Bristol, Humana Press, 257 p.
- Howard, W. T. M. 2002. *Biomimetic materials and design: biointerfacial strategies, tissue engineering, and targeted drug delivery*. New York, Marcel Dekker, Chap.10, 679 p.

Huai-min, G. et C. Xian-su. 2004. «Study of Cobalt(II)-Chitosane Coordination Polymer and its Catalytic Activity and Selectivity for Vinyl Monomer Polymerization». *Polymers for Advanced Technologies*. Vol. 15, p. 89-92.

Inoue, K., K. Yoshizuka et Y. Baba. 1992. «Adsorption of Metal Ions on Chitosan and Chemically Modified Chitosan and their Application to Hydrometallurgy». *Polymeric Materials: Science and Engineering*, Vol. 66, p. 346-347.

Inoue, K., Y. Baba, et K. Yoshizuka. 1993. *Bulletin of Chemical Society of Japan*, vol. 60, p. 444.

Janice, L. B., M. P. Carle et O. P. John. 1994. «Infrared Spectroscopic Analyses on the Nature of Water in Montmorillonite». *Clays and Clay Minerals*, vol. 42, p. 702-716.

Jansson-Charrier, M., E. Guibal, J. Roussy, B. Delanghe et P. Le Cloirec. 1995. «Vanadium (IV) Sorption by Chitosan: Kinetics and Equilibrium». *Water Research*, vol. 30, p. 465-475.

Jiang, J-Q., Z. Zeng et P. Pearce. 2004. «Evaluation of Modified Clay Coagulant for Sewage Treatment». *Chemosphere*, vol. 56, p. 181-185.

Juang, R. S. et H. J. Shao. 2002. «Effect of pH on Competitive Adsorption of Cu(II), Ni(II), and Zn(II) from Water onto Chitosan Beads». *Adsorption*, vol. 8, p. 71-78.

Jun, H. K., J. S. Kim, H. K., No et S. P. Meyers. 1994. «Chitosan as a Coagulant of Proteinaceous Solids from Tofu Wastewater». *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 42, p. 1834-1838.

Kaminski, W. et Z. Modrzejewska. 1997. «Application of Chitosan Membranes in Separation of Heavy Metal Ions». *Separation Science and Technology*, vol. 32, p. 2659 - 2668.

Kawamura, Y., M. Mitsuhashi et H. Tanibe. 1993. «Adsorption of Metal Ions on Polyaminated Highly Porous Chitosan Chelating Resin». *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 32, p. 386-391.

Klug, H. P. et L. E. Alexander. 1967. «X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials». New York, J. Wiley, 716 p.

Kosyakov, V. N., I. E. Veleshko, N. G. Yakovlev, V. N. Chernetskii et N. E. Nifant'ev. 2003. «Water-Soluble Chitosans as Flocculants for Deactivation of Liquid Radioactive Wastes». *Radiochemistry*, vol. 45, p. 403-407.

Kraepiel, A. M. L., K. Keller et F. M. M. Morel. 1999. «A Model for Metal Adsorption on Montmorillonite». *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 210, p. 43–54.

LaMer, V. K. et T. W. Healy. 1963. «Adsorption-flocculation Reactions of Macromolecules at the Solid-liquid Interface». *Pure and Applied Chemistry*, vol. 13, p. 112-113.

Lasko, C. L. et M. P. Hurst. 1999. «An Investigation into the Use of Chitosan for the Removal of Soluble Silver from Industrial Wastewater». *Environmental Science and Technology*, vol. 33, p. 3622-3626.

Lipatov, I. 1988 «Colloid chemistry of polymers». Amsterdam, Elsevier, 450 p.

Marel, H. et H. Beutelspacher. 1976. *Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures*. Amsterdam, Elsevier Scientific, 396 p.

Mercier, L. et C. Detellier. 1995. «Preparation, Characterization et Applications as Heavy Metals Sorbents of Covalently Grafted Thiol Functionalities on the Interlamellar Surface of Montmorillonite». *Environmental Science and Technology*, Vol. 29, p. 1318-1323.

Ministère de l'Environnement du Canada. *L'eau*. {En ligne} «<http://www.ene.gov.on.ca/water-fr.htm>» consulté en 2004.

Montgomery, J. M. 1977. *Water treatment principles and design*. New York, J. Wiley, 696 p.

Morel, F. M. M., J. G. Hering. 1993. *Principles and application of aquatic chemistry*. New York, J. Wiley. 510 p.

Muzzarelli, C. et A. A. C. Muzzarelli. 2003. «Chitin related food science today (and two centuries ago) ». Ancona, Polytechnic University of Marche, Institute of Biochemistry, 4 p.

Muzzarelli, R. A. A. 1973. *Natural chelating polymers*. Oxford, Pergamon, 254 p.

Muzzarelli, R. A. A. 1977. *Chitin*. Oxford, Pergamon, 309 p.

Nagy, M. N. et J. Konya. 1998. « Ion-exchange Process of Lead and Cobalt Ions on the surface of Calcium-montmorillonite in the Presence of Complex-forming Agents1 I. The Effect of EDTA on the Sorption of Lead and Cobalt Ions on Calcium-montmorillonite». *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 137, p 231-242.

Ngah, W. S. W. et I. M. Isa. 1998. «Comparison Study of Copper Ion Adsorption on Chitosan, Dowex A-1, and Zerolit 225». *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 67, p. 1067-1070.

No, H. K. et Meyers, S. P. 1989. «Crawfish Chitosan as a Coagulant in Recovery of Organic Compounds from Seafood Processing Streams». *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 37, p. 580-583.

Novikov, V. Y. et V. A. Mukhin. 2001. «Defatting and Clarification of Protein Hydrolysates by Using Chitosan Solutions». *Applied Biochemistry and Microbiology*, vol. 37, p. 629-634.

Onsoyen, E. et O. Skaugrud. 1999. «Metal Recovery Using Chitosan». *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 49, p. 395-404.

Oyrton, A. C., J. Monteiro et C. Airoidi. 1999. «Some Thermodynamic Data on Copper-chitin and Copper-chitosan Biopolymer Interactions». *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 212, p. 212-219.

Pan, J. R., C. Huang, S. Chen et Y-C. Chung. 1999. «Evaluation of a Modified Chitosan Biopolymer for Coagulation of Colloidal Particles». *Colloids and Surfaces A*, vol. 147, p. 359-364.

Parfitt, R. L. 1972. «Adsorption of Charged Sugars by Montmorillonite». *Soil Science*, vol. 113, p. 417-421.

Peigneur, P., A. Maes et A. Cremers. 1975. «Heterogeneity of Charge Density Distribution on Montmorillonite as Inferred from Cobalt Adsorption». *Clays and Clay Minerals*, vol. 23, p. 71-75.

Pusino, A., G. Micera, A. Premoli et C. Gessa. 1989. «D-glucosamine Sorption on Cu(II)-montmorillonite as the Protonated and Neutral Species». *Clays and Clay Minerals*, Vol. 37, p. 377-380.

Ravi Kumar, M. N. V., 2000. «A Review of Chitin and Chitosan Applications». *Reactive and Functional polymers*, vol. 46, p. 1-27.

Ruehrwein, R. A. et D. W. Ward. 1952. «Mechanism of Clay Aggregation by Polyelectrolytes». *Soil Science*, vol. 73, p. 485-492.

Sado, G., et Sado, M.-C. 2000. *Les plans d'expériences — De l'expérimentation à l'assurance qualité*. Nouvelle édition, Paris, Afnor, 405 p.

Sargent-Welch, 1968. *Table of Periodic Properties of the Elements, Catalog Number S-18806*, Illinois.

Savant, V. D. et J. A. Torres. 2000. «Chitosan-Based Coagulating Agents for Treatment of Cheddar Cheese Whey». *Progress in Biotechnology*, Vol. 16, p. 1091-1097.

Shaojie, L., S. Xuefeng, C. Deyong, C. Yiping et Y. Kangde. 2003. «Preparation of water-soluble chitosan». *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 91, no. 6, p. 3497 – 3503.

Sollins, P., P. Homann et B. A. Caldwell. 1996. «Stabilization and Destabilization of Soil Organic Matter: Mechanisms and Controls». *Geoderma*, vol. 74, p. 65-105.

Sridharan, A. et M. S. Jayadeva. 1980. «Approximate potential-distance relationship for clays». *Australian Journal of Soil Research*, Vol. 18, no. 4, p. 461-466.

Teramoto, T. 1993. *Deep ocean circulation: physical and chemical aspects*. Amsterdam, Elsevier, 382 p.

Theng, B. K. G. 1979. «Formation and properties of clay-polymer complexes». Amsterdam, Elsevier, 362 p.

Tolaimate A., J. Desbrières, M. Rhazi, A. Alagui, M. Vincendon et P. Vottero. 1999. «On The Influence of Deacetylation Process on The Physicochemical Characteristics of Chitosan from Squid Chitin». *Polymer*, vol. 41, p. 2463-2469.

Vengris, T., R. Binkiene et A. Sveikauskaite. 2001. «Nickel, Copper and Zinc Removal from Waste Water by a Modified Clay Sorbent». *Applied Clay Science*, vol. 8, p.183-190.

Viallis-Terrisse, H. 2000. «Interaction des Silicates de Calcium Hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles». Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, 256 p.

Wan ngah, W. S. et I. M. Isa. 1998. «Comparison Study of Copper Ion Adsorption on Chitosan, Dowex A-1 and Zerolit 225». *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 67, p. 1067-1070.

Weber, W. J. et J. C. Morris. 1962. *Advances in water pollution researches*. Oxford, Pergamon, vol. 2, 513 p.

Wu, F.-C., R.-L. Tseng et R.-S. Juang. 1999. «Role of pH in Metal Adsorption from Aqueous Solutions Containing Chelating Agents on Chitosan». *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 38, p. 270-275.

Yang, T.C. et R. R. Zall. 1984. «Absorption of Metals by Natural Polymers Generated from Seafood Processing Wastes». *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*, vol. 23, p. 168-172.

Young, M. H., P. J. Wierenga, A. W. Warrick, L. L. Hofmann and S. A. Musil. 1999. «Variability of water front velocities during a field-scale infiltration experiment». *Water Resources*, vol. 35, p. 3079-3087.

Yu, G., F. G. Morin, G. A. R. Nobes et R. H. Marchessault. 1999. «Degree of Acetylation of Chitin and Extent of Grafting PHB on Chitosan Determined by Solid State ^{15}N NMR». *Macromolecules*, vol. 32, p. 518-520.